

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(Mention Sciences)

par

Jean-Michel BAUER

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVATION DES COKES
PAR LA VAPEUR D'EAU.

DEUXIÈME THÈSE : MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉ-
CULAIRES DANS LES MILIEUX POLYDISPERSÉS.

Soutenues le 9 Novembre 1968, devant la Commission d'Examen

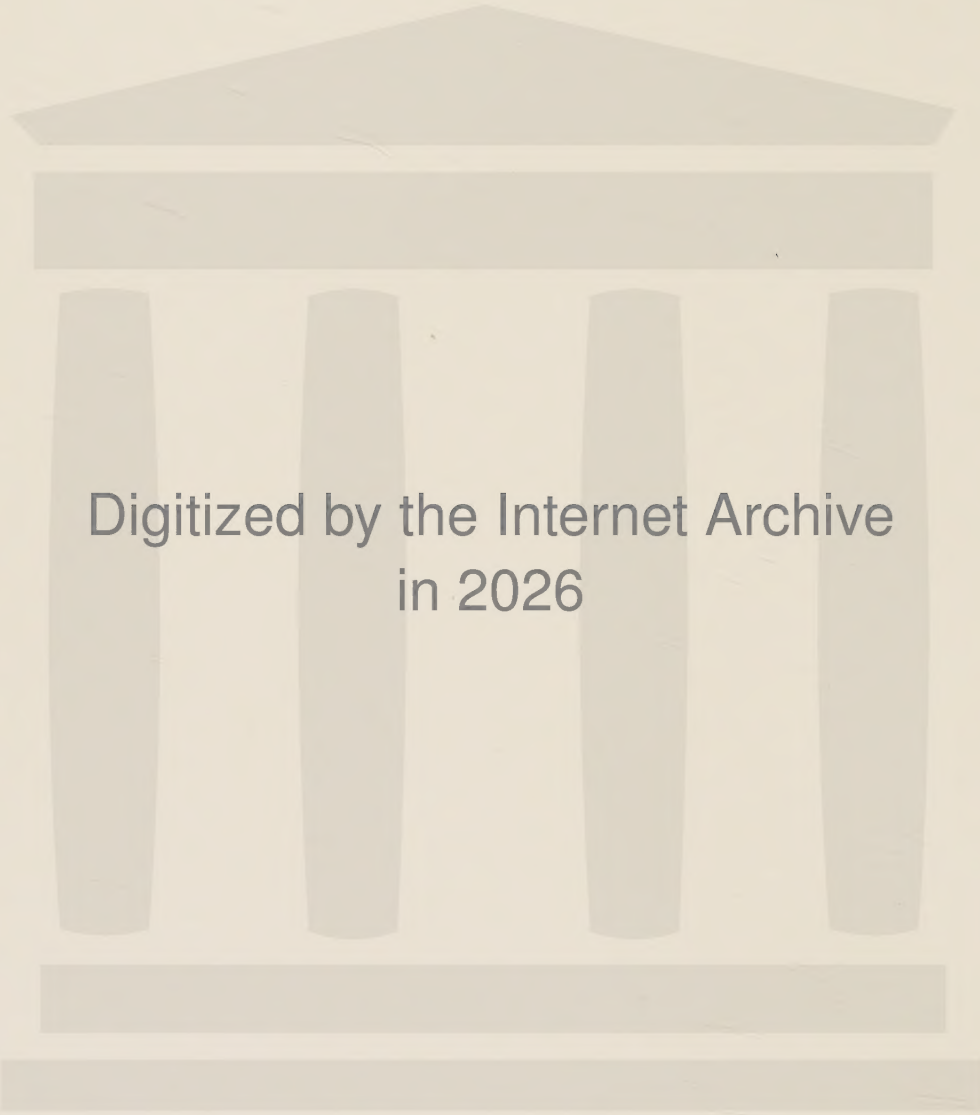
Président . . . : M. M. NICLAUSE

Examineurs : M. J. BASTICK

M^{me} M. BASTICK

UDART & CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0025

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

par

Jean-Michel BAUER

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVATION DES COKES
PAR LA VAPEUR D'EAU.

DEUXIÈME THÈSE : MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉ-
CULAIRES DANS LES MILIEUX POLYDISPERSÉS.

Soutenues le

1968, devant la Commission d'Examen

Président . . . : M. M. NICLAUSE

Examineurs : M. J. BASTICK

M^{me} M. BASTICK

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

par

Jean-Michel BAUER

Licencié en Sciences

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVATION DES COQUES
PAR LA VAPEUR D'EAU.DEUXIÈME THÈSE : MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES MASSES MOLE-
CULAIRES DANS LES MILIEUX POLYDISPERSÉS.

1963, devant la Commission d'examen

Soutenues le

Président : M. M. NICLAUSE
 Examinateurs : M. J. BASTICK
 M. M. BASTICK

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{lle} MATHIEU.

PROFESSEURS

MM. DELSARTE	<i>Analyse Supérieure</i>	MANGENOT	<i>Botanique</i>
ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
CAPELLE	<i>Mécanique Rationnelle</i>	HADNI	<i>Physique</i>
VEILLET	<i>Biologie Animale</i>	+ BASTICK	<i>Chimie</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Ind.</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	+ CHAMPIER	<i>Physique</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	+ GAY	<i>Chimie Biologique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	+ CONDE	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	+ WERNER	<i>Botanique</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	EYMARD	<i>Calcul Diff. & Int.</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	M ^{me} HERVE	<i>Méthode Math. de la Phys.</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SUHNER	<i>Physique Expériment.</i>	+ GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	+ DAVOINE	<i>Physique (ENSMIN)</i>
HEROLD	<i>Chimie Min. Ind.</i>	HORN	<i>Physique (Ier Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Min.</i>	+ ROCCI	<i>Géologie</i>
+ MALAPRADE	<i>Chimie</i>	M ^{me} LUMER	<i>Mathématiques</i>
		N...	<i>Chimie Biologique</i>
		N...	<i>Mécanique Appliquée</i>
		N...	<i>Chimie Physique</i>

+ professeur titulaire à titre personnel.

.../...

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>
MARI	<i>Chimie (I.S.I.N.)</i>
AUROUZE	<i>Géologie</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>
Mlle HUET	<i>Mathématiques C..B.G.</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>
BALESDENT	<i>Thermodynamique Chimique Appliquée (E.N.S.I.C.)</i>
BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée (E.N.S.G.)</i>
JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
JACQUIN	<i>Pédologie & Chimie Agricoles</i>
MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
CACHAN	<i>Entomologie Appliquée (E.N.S.A.)</i>
MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
PROTAS	<i>Minéralogie</i>
JOZEFOWICZ	<i>Physico-Chimie</i>
JURAIN	<i>Géologie C.B.G.</i>
RIVAIL	<i>Chimie Appliquée (C.U.C.E.S.)</i>
VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>
METCHE	<i>Biochimie Appliquée (Brasserie)</i>
PAIR	<i>Mathématiques Appliquées</i>
BAUMANN	<i>Physique Ier Cycle</i>
DURAND	<i>Physique</i>
GRANGE	<i>Physique (I.S.I.N.)</i>
DEPAIX	<i>Probabilités & Statistiques</i>

N...	<i>Mécanique des Fluides (I.S.I.N.)</i>
N...	<i>Mécanique (I.S.I.N.)</i>
N...	<i>Mathématiques</i>
N...	<i>Mathématiques P.C.</i>
N...	<i>Mathématiques C.B.G.</i>
N...	<i>Physiologie Animale</i>
N...	<i>Mathématiques M.P.</i>
N...	<i>Exploitation Minière (E.N.S.M.I.N.)</i>

A V A N T - P R O P O S

Le travail proposé a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nous prions Madame le Professeur BASTICK de trouver ici le témoignage de notre profonde gratitude, pour nous avoir prodigué ses conseils éclairés et pour la formation qu'elle nous a permis d'acquérir au cours de ces années de recherche.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour l'intérêt qu'il nous a manifesté.

Nous remercions Monsieur le Professeur NICLAUSE de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant avec bienveillance de présider notre Jury.

Que toutes les personnes, grâce à qui ce travail a pu être réalisé, soient assurées de notre cordiale gratitude.

C O N T R I B U T I O N
A L'ETUDE DE L'ACTIVATION DES COKES
PAR LA VAPEUR D'EAU

=====

=====

I N T R O D U C T I O N

=====

Les charbons actifs ont des utilisations multiples qui nécessitent pour chacune d'elles des caractéristiques spécifiques de leur texture poreuse. Leur fabrication se fait désormais par gazéification. On utilise surtout la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique ; des essais sont actuellement effectués avec des mélanges oxygène - vapeur d'eau. Les activateurs solides ou liquides sont aujourd'hui abandonnés, leur utilisation avait l'inconvénient d'introduire des impuretés.

Pour obtenir des charbons actifs répondant à des conditions déterminées, on est amené à préciser l'action des différents facteurs ayant une influence sur la texture poreuse développée au cours de l'activation. Ces facteurs sont la matière première utilisée, la température de carbonisation, la nature de l'oxydant et les conditions d'activation.

Les matières premières couramment utilisées sont très nombreuses et très diverses : charbon de noix de coco ou de bois et depuis quelques années des polymères tel que le chlorure de polyvinylidène (charbon de Saran). Cependant, les houilles semblent être une matière première intéressante.

L'activation proprement dite est précédée d'une carbonisation qui a pour but d'éliminer les matières volatiles et dont les conditions déterminent la texture poreuse initiale. LETORT, CHICHE et PREGERMAIN (1) et WEBER (2) ont montré que les conditions de carbonisation influent sur le développement ultérieur de la porosité. De plus, comme nous l'avons constaté, la température de carbonisation limite les possibilités de choix des températures d'activation.

.../...

Parmi les différents agents oxydants, la vapeur d'eau est industriellement le plus répandu. Cependant, il semble que l'utilisation d'oxygène présente de nombreux avantages, en particulier faible dépense d'énergie lors de l'activation et possibilité de gazéifier des charbons qui ont été carbonisés à basse température, cependant la réaction exothermique est difficile à contrôler.

Pour un même échantillon et un même activant, de nombreux facteurs interviennent : la température d'activation, le débit du mélange oxydant, la concentration de l'agent activant dans le gaz porteur, la granulométrie de l'échantillon, la géométrie du réacteur, la façon dont le charbon est au contact avec le gaz oxydant (lit fluidisé ou lit fixe) et évidemment le temps d'activation. De plus, dans la gazéification d'un charbon, réaction hétérogène, la surface de l'échantillon joue un rôle considérable tant du point de vue de la vitesse de gazéification au cours de la préparation que de celui de l'efficacité dans l'utilisation. Cette surface due à la porosité de l'échantillon peut être plus ou moins accessible aux différents réactifs. On comprend alors facilement que la vitesse de gazéification d'une substance dépend principalement de la façon dont les molécules gazeuses atteignent la surface réactive.

L'étude de cette interaction gaz-solide au cours de l'activation a intéressé un certain nombre de laboratoires, c'est ainsi que de nombreux auteurs ont étudié le rôle que joue chacun des facteurs précédemment cités. C'est essentiellement l'activation par l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau qui ont été étudiées à des températures variant entre 850 et 1200 °C. Entre autres, on peut citer les travaux de WALKER KAWAHARA (3) qui ont gazéifié des anthracites à 850 - 900 °C par l'anhydride carbonique. BOND et SPENCER (4) développent la texture poreuse d'un coke par action de la vapeur d'eau à 950 °C. Au laboratoire M. BASTICK, MOUTACH, GUERIN (5)(6) ont gazéifié des coques métallurgiques par l'anhydride carbonique et par la vapeur d'eau à des températures comprises entre 850 et 1000 °C.

Cependant, si l'on conçoit facilement que la gazéification par la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique ont été particulièrement étudiées, car nous sommes en présence de réactions endothermiques donc de contrôle facile. Par contre l'utilisation d'air et de mélange oxygène-azote pose des problèmes de contrôle de la réaction en particulier à des températures supérieures à 500 °C ; car nous sommes en présence d'une réaction exothermique. Mais les avantages industriels que présente cet activant (basse température d'activation, gain d'énergie) a conduit certains auteurs à effectuer la gazéification par l'oxygène. C'est ainsi que HUZAIN, ZAHEER et DATAR (7) ont effectué des essais à 400 °C sur des semi-cokes carbonisés à 650 et 700 °C. Au laboratoire, FENAL (8) puis WEBER (9) ont activé des semi-cokes carbonisés entre 500 et 900 °C avec des mélanges d'oxygène et d'azote à des températures voisines de 350 °C.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'ensemble des conditions expérimentales impose une vitesse de gazéification qui a une influence importante sur la texture poreuse.

Il ressort de ces différentes études que cette vitesse de gazéification est le résultat non seulement de la nature de l'échantillon mais dans une large mesure, de la compétition entre d'une part un phénomène de diffusion et d'autre part, la vitesse propre de l'acte chimique.

Il est à remarquer que le phénomène de diffusion comprend plusieurs stades : diffusion du gaz vers l'ensemble de l'échantillon, entre les grains et à l'intérieur des pores. En plus des travaux précédemment cités, ce problème de cinétique de la réaction et les effets en résultant sur la texture poreuse ont été étudiés pour les différents oxydants par de nombreux auteurs. C'est ainsi que WALKER et PILCHER (10) étudient la cinétique de la réaction du gaz à l'eau. EICHNER et PRETTRE (11) étudient pour leur part la cinétique du système CO_2CO solide. GORING, CURRIAN, TARBOX (12) et MAY MUELLER SWEETER (13) ont étudié la cinétique de la réaction carbone vapeur d'eau tandis que JOLLEY POLL (14), MOUTACH (15), PERROT (16) et HEUCHAMPS (17) ont étudié les effets de la vitesse de gazéification au cours de l'activation d'un coke par la vapeur d'eau.

.../...

L'ensemble de ces études permet de définir deux régimes : l'un, régime dit diffusionnel, où la vitesse de diffusion s'impose et l'autre, régime chimique où la vitesse de l'acte chimique, c'est-à-dire la cinétique de la réaction est limitative (WHEELER). En régime diffusionnel, toute la surface ne réagit pas de la même manière, il existe un gradient de concentration du réactif à l'intérieur des pores. L'activation se produit alors à l'entrée des pores. Au contraire, en régime chimique, toute la surface est accessible au réactif, l'usure se fait alors sur toute la surface. Il apparaît donc intéressant de se placer aussi près que possible du régime chimique afin d'obtenir une activation interne plus grande développant ainsi une microporosité importante. Cette porosité développée est atteinte seulement pour des températures d'activation basse. C'est ainsi que FENAL, WEBER, HUZAIN, ZAHEER et DATAR obtiennent des aires B.E.T. allant jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et des pouvoirs d'adsorption 1500 fois plus importants que sur les cokes d'origine.

Il nous est donc apparu intéressant d'orienter notre recherche vers l'activation à faible température de coke carbonisé à plus basse température possible. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à voir comment varie la vitesse de gazéification et la surface en fonction de l'avancement de l'activation et d'essayer d'expliquer le mécanisme de cette activation ainsi que l'influence du charbon d'origine.

Notre étude a été faite sur des cokes issus de charbons de rang assez divers, c'est ainsi que nous avons utilisé une anthracite, un maigre et un flambant sec. L'intérêt industriel que présente l'utilisation de vapeur d'eau et de coke carbonisé à basse température nous a conduit à examiner les résultats que l'on peut obtenir avec cet oxydant dans une zone de température d'activation peu étudiée (en dessous de 900°C).

Dans ce travail, nous avons donc étudié la gazéification par la vapeur d'eau de charbons de différents rangs à température relativement basse. La réactivité, c'est-à-dire la vitesse de gazéification est suivie

en fonction du degré d'avancement de la réaction. L'activation est caractérisée par l'étendue de la surface de l'échantillon. Pour suivre l'évolution de réactivité et de la surface spécifique au cours de la réaction, nous avons choisi comme variable l'usure de l'échantillon exprimé en %, c'est-à-dire le rapport entre le charbon ayant réagi et le charbon initialement présent.

La réactivité a été étudiée à l'aide d'un montage thermogravimétrique qui présente l'avantage d'être simple et d'avoir été déjà utilisé au laboratoire pour l'étude de l'oxyréactivité par FENAL et WEBER.

La surface des échantillons a été déterminée à l'aide de la méthode B.E.T. par adsorption d'azote à -195°C , ce qui permet de comparer nos résultats avec ceux qui ont été obtenus sur les mêmes échantillons par action de l'anhydride carbonique et de l'oxygène.

La méthode thermogravimétrique est particulièrement simple pour étudier la réactivité. Cependant, dans le cas de la vapeur d'eau, il est intéressant de connaître les quantités d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique formés. C'est pourquoi, notre étude a été complétée par des essais utilisant une méthode gazométrique.

ooo

ooo

ooo

CHAPITRE I

=====

METHODES EXPERIMENTALES

=====

A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE LA GAZEIFICATION

Pour étudier l'hydroréactivité de charbons à l'aide d'une thermobalance, nous avons rencontré un certain nombre de problèmes techniques particuliers :

- L'obtention d'un courant gazeux de débit constant.
- La préparation d'un mélange N_2/H_2O de concentration constante.
- Le transport du fluide chargé de vapeur d'eau, sans condensation.
- L'élimination de toutes rentrées d'air dans le réacteur, bien qu'une fuite soit nécessaire pour le passage du porte échantillon.
- La récupération de l'eau à la sortie du four en évitant toute condensation sur le porte échantillon.

I) Description de l'appareil

Il est constitué de trois parties :

- a - le régulateur et le contrôle de débit,
- b - le saturateur permettant de préparer un mélange N_2/H_2O constant,
- c - le montage thermogravimétrique proprement dit.

.../...

a) Régulation et contrôle des débits

L'appareil (fig.1) comporte deux circuits d'azote : l'un balaye le réacteur pendant la montée en température et le refroidissement de l'échantillon, l'autre sert de gaz porteur, il traverse alors le saturateur ce qui introduit des pertes de charge plus importantes. Les débits sont contrôlés par des manomètres différentiels et sont maintenus constants à l'aide du dispositif représenté à la figure 11. La pression à la sortie d'une bouteille d'azote R est déterminée par la soupape S dont le niveau d'eau dépend par l'intermédiaire de B de la pression qui règne dans l'appareil en aval du débitmètre D. Le gaz est ensuite desséché sur une colonne C remplie de façon homogène de ponce et d'anhydride phosphorique.

b) Le saturateur

Le saturateur comporte deux ballons A_1 et A_2 maintenus respectivement aux températures T_1 et T_2 tel que $T_1 > T_2$. A la sortie du premier, la pression partielle de la vapeur d'eau est égale ou légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante p_1 à la température T_1 . Dans le second, T_2 étant inférieur à T_1 la pression de vapeur saturante p_2 est plus faible et est ainsi atteinte plus facilement.

La concentration en vapeur d'eau dans le courant gazeux est donc :

$$C = \frac{p_2}{p} \times 100 = \quad \times \%$$

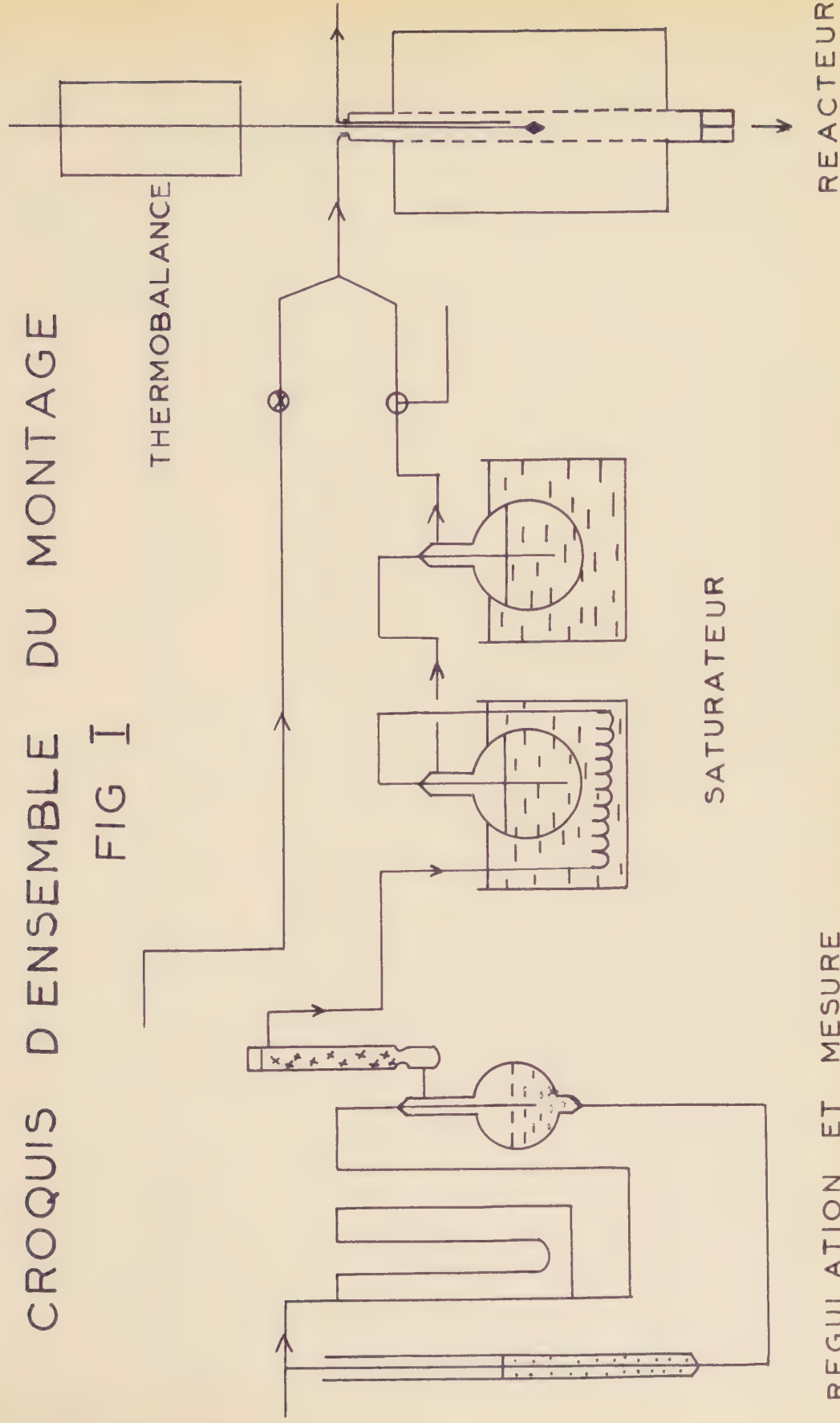
où p désigne la pression totale.

Avant de pénétrer dans le ballon A_1 , le gaz est préchauffé dans un serpentín de cuivre immergé dans le bain à la température T_1 . Un empilement de billes de verre dans les ballons favorise le contact gaz-eau.

A la sortie du second ballon un robinet à double voie permet soit d'envoyer le mélange gazeux dans le réacteur pendant l'expérience, soit à l'extérieur pendant les temps morts.

CROQUIS D'ENSEMBLE DU MONTAGE

FIG I



REGULATION ET MESURE
DU DEBIT GAZEUX

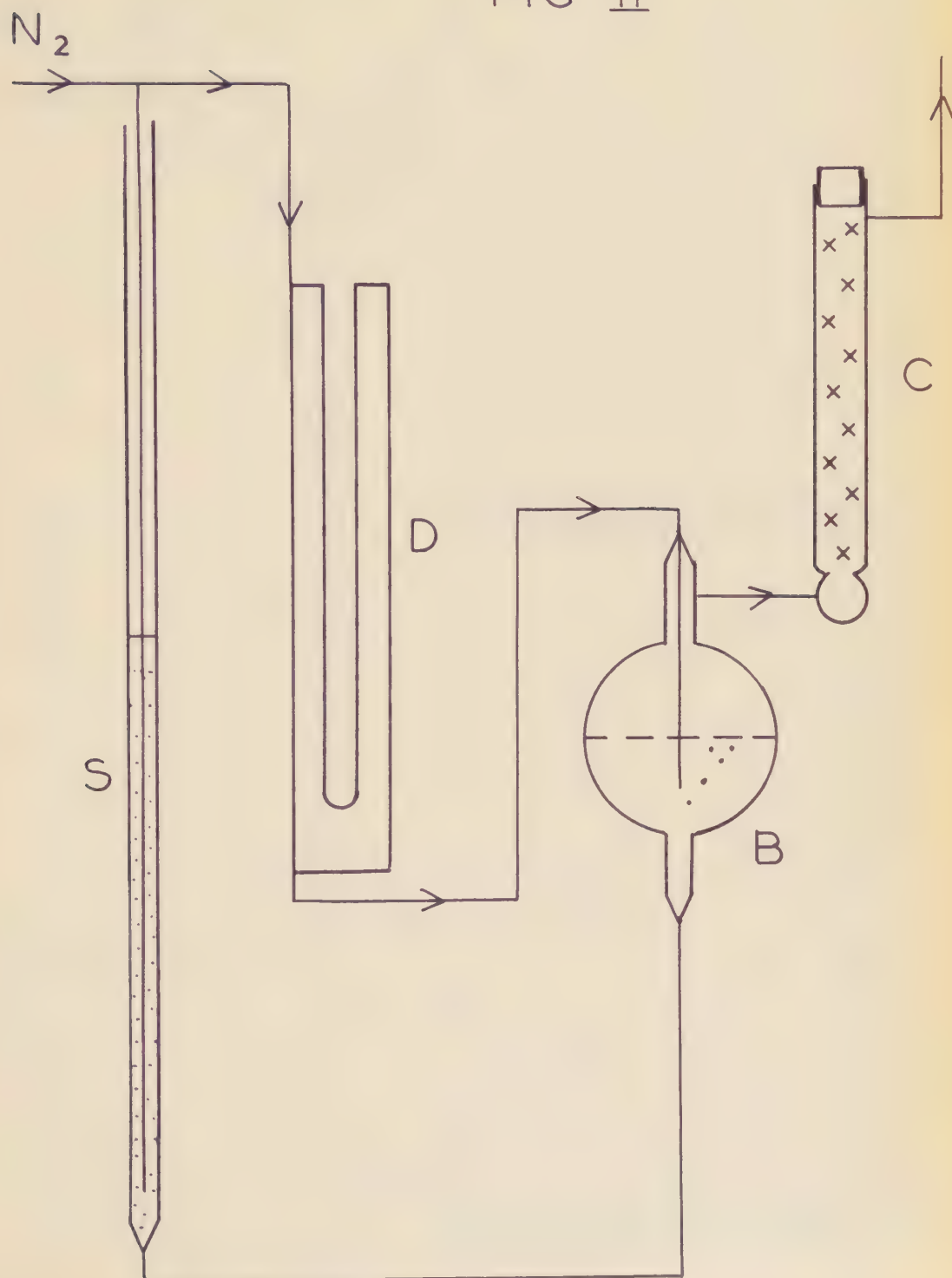
SATURATEUR

THERMOBALANCE

REACTEUR

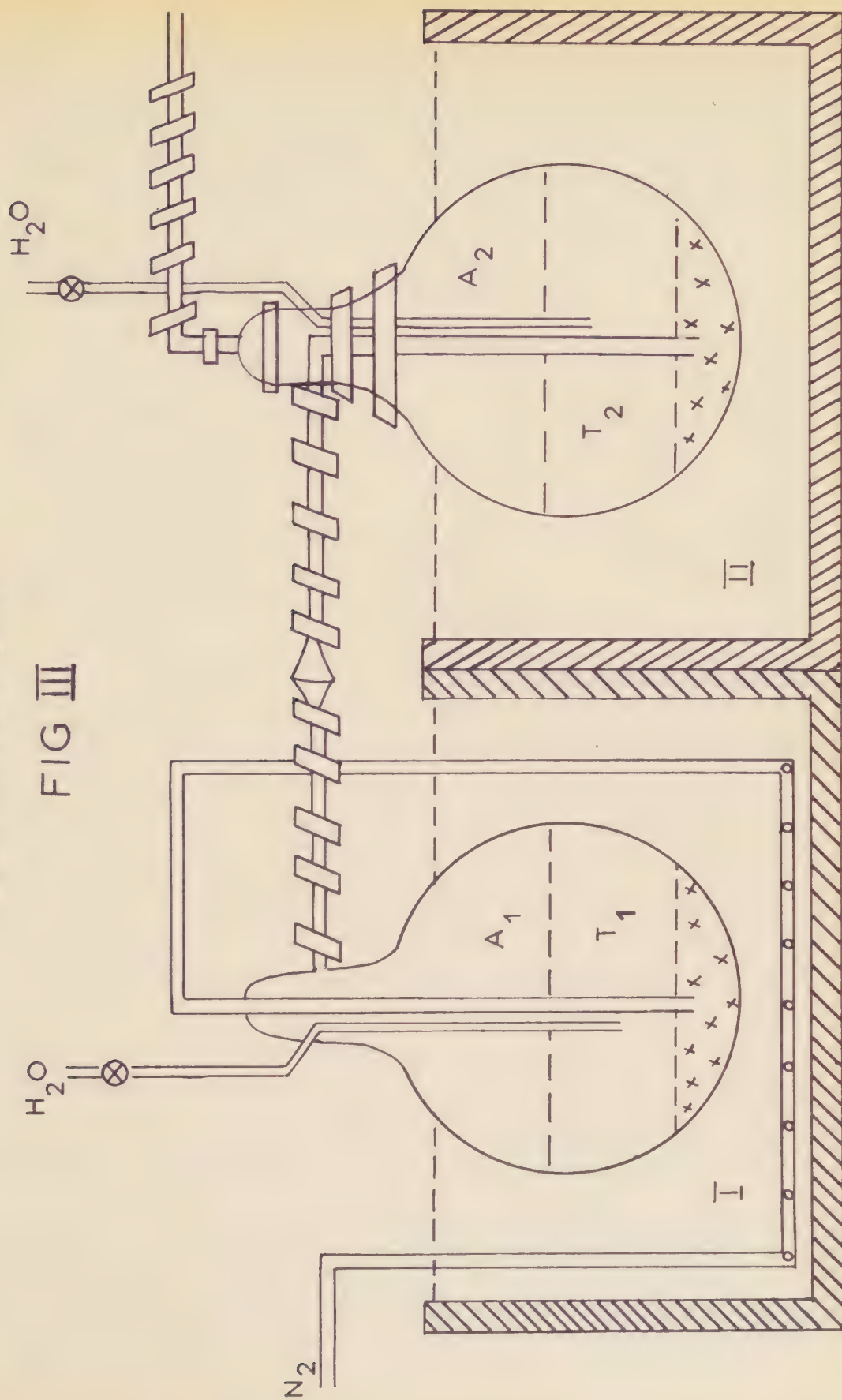
REGULATION ET MESURE DU DEBIT GAZEUX

FIG II



SATURATEUR

FIG III



Pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau, les canalisations qui relient le saturateur au réacteur sont entourées d'un ruban chauffant. La température est maintenue à 150 °C grâce à un impulseur périodique de chauffage, ce qui permet l'utilisation de tube téflon pour les parties flexibles.

c) Réacteur - Mesure de la perte de poids

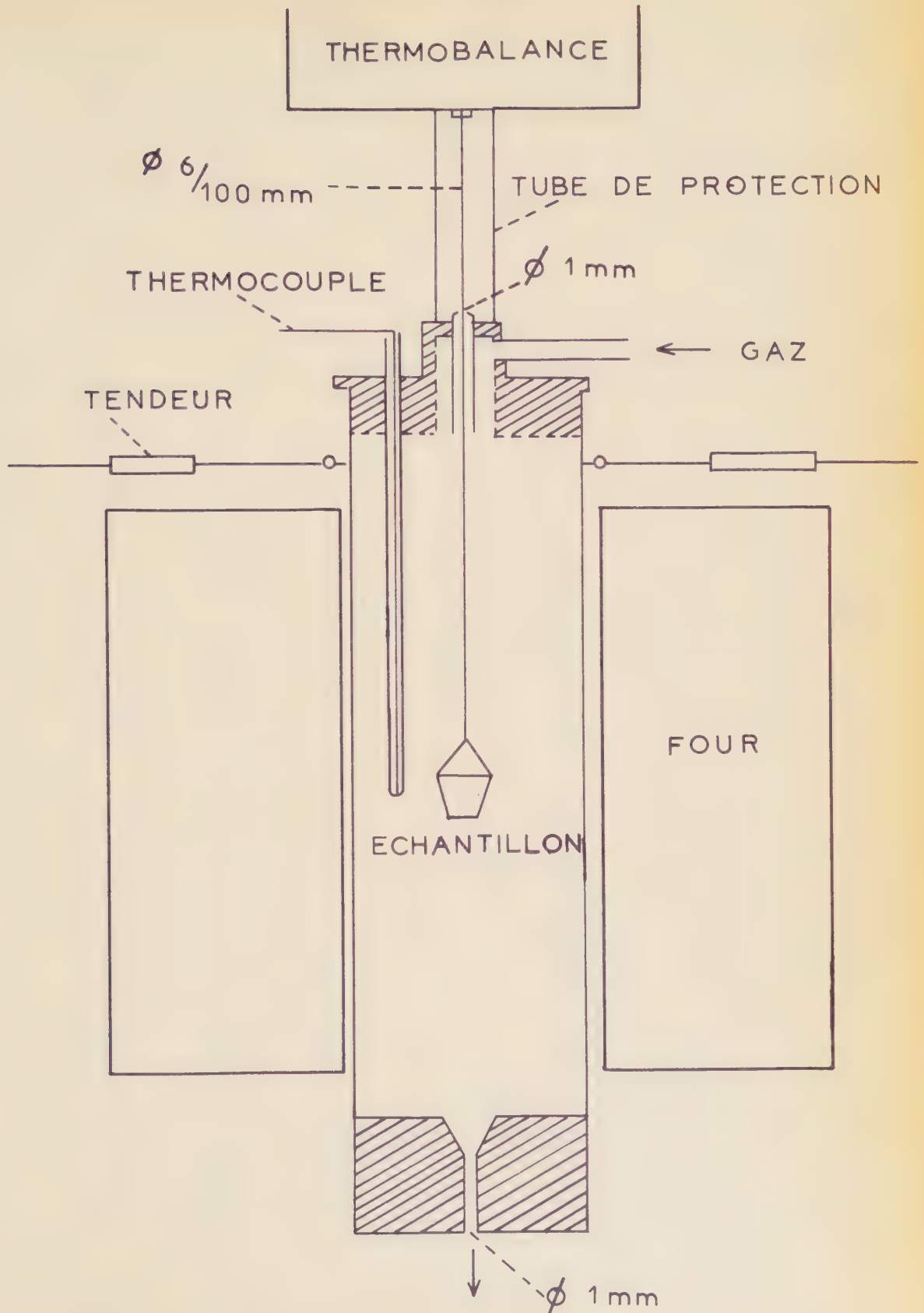
Le réacteur est constitué par un tube laboratoire en mullite H T de 50 mm de diamètre et d'une longueur de 700 mm. Il est chauffé par un four Adamel à régulation automatique. La température du four est suivie à l'aide d'un enregistreur Meci type Spydomax.

On utilise une balance TESTUT. La sensibilité généralement utilisée correspond à une dénivellation de 1 mm pour 5 mg. La vitesse de déroulement du papier est de 4 cm/heure.

Il est nécessaire d'empêcher les rentrées d'air dans le réacteur, ce problème avait déjà été étudié précédemment par WEBER dans le cas de l'oxygène, on était alors amené à travailler à fort débit et à placer au voisinage de la fuite plusieurs sas successifs. Dans le cas de la vapeur d'eau, un tel système ne peut être utilisé du fait des condensations sur le porte échantillon, après divers essais pour les éviter : chauffage de la tige par différents moyens, nous avons retenu le montage représenté sur la figure IV : la balance (A) est placée au-dessus du four, l'échantillon est suspendu par un fil de Kanthal de 6/100 de mm de diamètre (B). Ce fil est relié à la balance en traversant une fuite coaxiale de 1 mm de diamètre (C). Un thermocouple (D) permet de connaître la température du four au voisinage de l'échantillon qui est contenue dans un panier en toile de platine. Les gaz s'échappent à la base du réacteur par un capillaire de 1 mm de diamètre et de 5 cm de longueur (F).

Par ailleurs, un système de tendeurs (E) permet de centrer plus facilement le fil support échantillon au milieu de la fuite d'un millimètre évitant ainsi tout frottement. On a pu vérifier qu'avec ce dispositif, on évite les rentrées d'air : en effet, on ne peut pas mettre en évidence une

REACTEUR FIG IV



ENREGISTREMENT DE LA PERTE DE POIDS



variation sensible du poids d'un échantillon balayé par un courant d'azote maintenu à 1000 °C et ceci pendant une durée de 12 heures.

2) Mode opératoire

Pour chaque charbon étudié, nous avons préparé en une seule fois un échantillon global dont on a retenu après broyage et tamissage la fraction comprise entre les tamis 31 et 33 AFNOR.

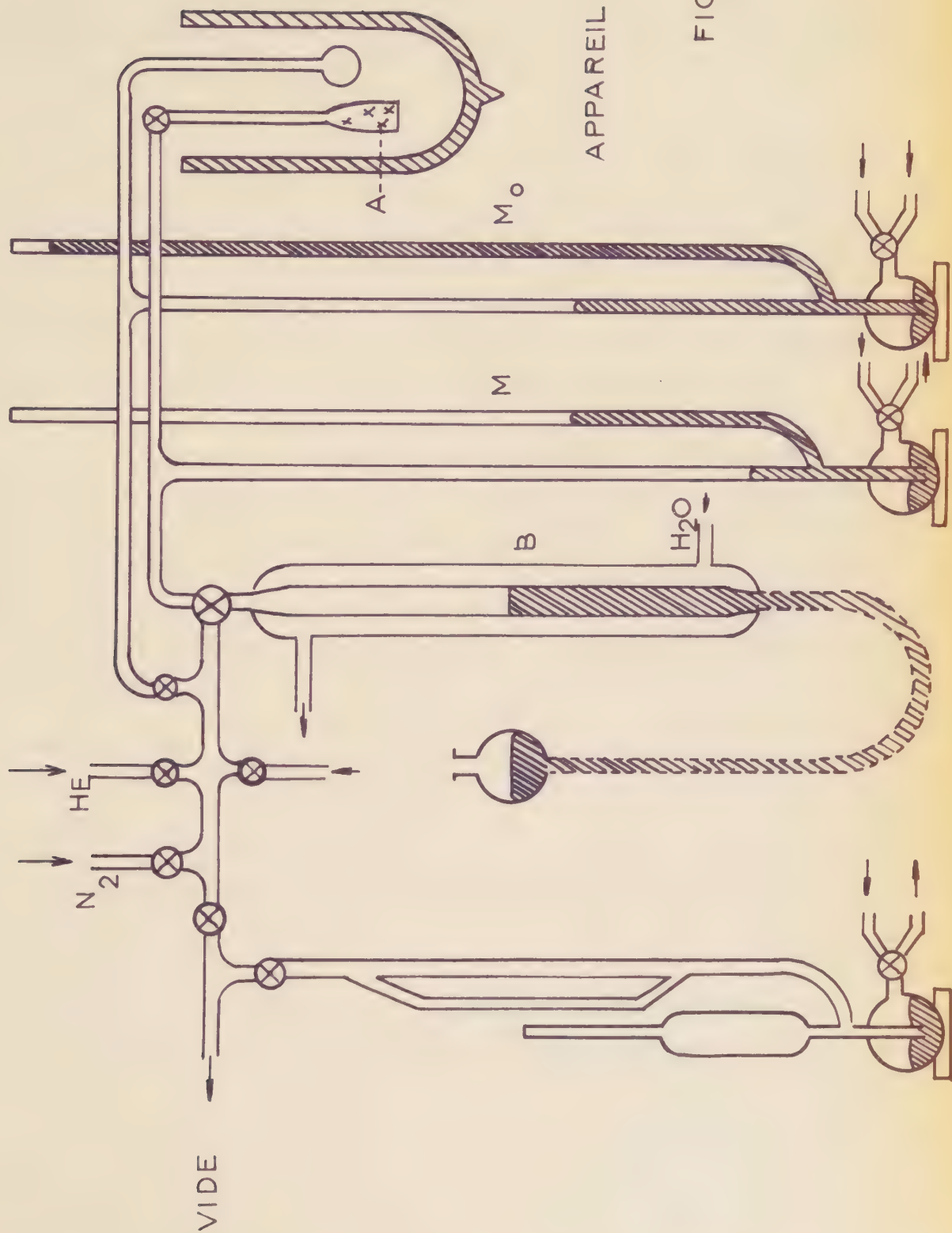
Chaque essai est effectué sur des échantillons d'environ 4 g dont le poids est connu exactement. Le charbon est toujours placé dans la même position au sein du réacteur pour éviter au maximum les différences de température. Par ailleurs, le tassement de l'échantillon doit être toujours rigoureusement le même afin de diminuer au maximum l'effet perturbateur de la diffusion intergranulaire qui a été étudiée entre autres par MOUTACH (15).

L'activation est menée de la manière suivante ; après avoir obtenu l'équilibre de la thermobalance supportant l'échantillon placé dans un courant d'azote sec, l'on effectue la montée en température qui se traduit par une perte de poids Δp_0 qui correspond au dégazage de l'échantillon. Lorsque l'on est à la température d'activation, nous tendons vers un nouvel équilibre comme le montre la courbe thermogravimétrique de la figure V. On substitue au courant d'azote sec, le mélange de gaz réactif et enregistre la perte de poids de l'échantillon au cours du temps. Lorsque nous avons atteint l'usure désirée, on balaye le réacteur avec de l'azote sec jusqu'à retour à la température ambiante. La courbe obtenue nous permet de connaître au cours du temps la perte de poids de l'échantillon.

B - ETUDE DE LA SURFACE

Les surfaces ont été déterminées par adsorption d'azote. L'appareil utilisé est classique et est représenté par la figure VI. Il comporte une burette à gaz (B), deux manomètres à mercure M et M_0 , une cellule (A)

.../...



APPAREIL D ADSORPTION

FIG VI

qui peut être immergée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide maintenu à un niveau constant à l'aide d'un régulateur ne figurant pas sur le croquis. Un MacLeod permet de mesurer la valeur du vide dans l'appareil. Une rampe (C) permet soit de faire le vide, soit d'introduire de l'azote ou de l'hélium dans l'appareil.

On envoie sur l'échantillon un volume V de gaz mesuré exactement dans la burette thermostatée B. Lorsque l'équilibre est atteint, on mesure simultanément la pression p dans la cellule à l'aide du manomètre M et avec M_0 la pression de vapeur saturante p_0 de l'azote dans les conditions opératoires. Au préalable, on mesure le volume mort de l'appareil avec de l'hélium qui est supposé non adsorbable. On peut ainsi connaître par différence le volume d'azote adsorbé sous la pression p.

En effet, si la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir le corps d'une monocouche est v_m et si l'on connaît l'aire "a" occupée par une molécule adsorbée, on peut en déduire la surface de l'échantillon. Plusieurs théories permettent de calculer v_m (B.E.T., KAGANER, FOWLER et GUGGENHEIM). Nous avons choisi la méthode B.E.T. (18) qui est la plus couramment utilisée. Cette méthode permet de représenter une isotherme d'adsorption par l'équation :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{C - 1}{C v_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

où p désigne la pression d'équilibre,

p_0 la pression de vapeur saturante du gaz, à la température de l'expérience,

v le volume adsorbé,

v_m le volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche,

C une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption.

.../...

On voit donc que si l'on porte sur un graphique $p/v(p_0 - p)$ en fonction de p/p_0 , on obtient une droite de pente $A = C - 1 / C v_m$ et d'ordonnée à l'origine $B = 1 / C v_m$ d'où $A + B = 1/v_m$. C'est fonction des chaleurs d'adsorption du gaz sur l'adsorbant et de la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat dans les conditions expérimentales ($C = e^{(Q_a - Q_L) / RT}$). A -195°C , la chaleur de liquéfaction est très petite à côté de la chaleur d'adsorption. B est alors sensiblement nulle. La transformée linéaire B.E.T. passe donc sensiblement par l'origine et de la pente A de cette droite on déduit aisément v_m .

ooo

ooo

ooo

CHAPITRE II

=====

RESULTATS EXPERIMENTAUX

=====

Ce travail a été conduit sur des cokes carbonisés à 900 °C. En effet, la gazéification doit être effectuée à température inférieure à la température de carbonisation afin d'éviter les perturbations dues à un dégagement de matières volatiles et les modifications de l'échantillon imputable à un complément de carbonisation. Par ailleurs, au-dessous de 650 - 700 °C, la vitesse de gazéification par la vapeur d'eau est trop lente pour être étudiée.

Pour mettre en évidence l'influence du charbon d'origine, nous avons choisi des cokes préparés à 900 °C de trois charbons différents :

- un charbon de bas rang provenant de la Veine Européenne à Faulquemont (coke F 900),
- un maigre Hollandais (coke MH 900),
- une Anthracite de Vicoigne (coke V 900).

Dans le tableau I ci-joint, nous donnons les caractéristiques des cokes carbonisés à 900 °C et des charbons d'origine.

A - GAZEIFICATION

1) Expression des résultats

Les courbes thermogravimétriques indiquent directement la variation de poids au cours du temps. A chaque instant, la pente de la tangente à la courbe $p = f(t)$ est proportionnelle à la vitesse de gazéifica-

.../...

T A B L E A U I

=====

ANALYSE IMMEDIATE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

=====

A - DES CHARBONS D'ORIGINE

:	:	:	:
:	:	Cendres	:
:	:	sur sec	:
:	:	%	:
:	:	:	Matières
:	:	:	volatiles
:	:	:	sur pur
:	:	:	%
:	:	:	:
:	F	2,35	38,5
:	:	:	:
:	MH	0,9	11
:	:	:	:
:	V	1,3	6
:	:	:	:

B - DES COKES

:	:	:	:
:	:	Cendres	:
:	:	%	:
:	:	:	Matières
:	:	:	volatiles
:	:	:	%
:	:	:	:
:	F 900	3,55	5,39
:	:	:	:
:	MH 900	2,34	0,8
:	:	:	:
:	V 900	2,0	0,6
:	:	:	:

T A B L E A U I I

=====

Echantillon	Température du four	Débit cc/mn	% H ₂ O	% Usure
C 900	865 °C	1500	24	6-10-30-54
	763 °C	1500	24	4-9-22-43
	710 °C	1500	24	5-13-24-38
MH 900	865 °C	1500	24	5-13-24-38
	763 °C	1500	24	5-8-24-44
	710 °C	1500	24	4-10-16-36
V 900	865 °C	1500	24	6-22-36-49
	763 °C	1500	24	4-10-25
	710 °C	1500	24	4

tion. Elle peut être déterminée comme différents auteurs le font en mesurant une perte de poids moyenne notée dp entre les instants t_1 et t_2 , le poids moyen de l'échantillon étant alors $\bar{p}$. La valeur dp/dt est utilisée directement par certains comme WIESMAN (19) pour exprimer la vitesse moyenne globale de gazéification. Il nous a paru préférable de tenir compte du fait que le poids de l'échantillon varie au cours du temps. Nous avons donc déterminé la vitesse de gazéification spécifique ou réactivité :

$$\bar{R} \% = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{100}{\bar{p}}$$

cette valeur est exprimée alors en % gazéifié par heure.

Elle varie au cours de l'avancement de la réaction qui peut être caractérisée par l'usure de l'échantillon :

$$\bar{U} \% = \frac{(p_0 - \bar{p}) \cdot 100}{p_0}$$

p_0 est le poids de l'échantillon initial après "dégazage" à la température considérée.

2) Résultats

Les résultats qui sont présentés ici nous ont été fournis par des essais effectués dans les conditions opératoires indiquées dans le tableau II.

Dans ce travail, nous avons donc fait varier la nature du charbon d'origine, la température d'activation et le degré d'avancement de la gazéification. Les résultats sont donc à même de mettre en évidence l'influence de ces différents facteurs. Aussi, examinerons nous successivement :

- la réactivité en fonction de l'usure à température constante pour un même échantillon,

.../...

- la réactivité en fonction de la température d'activation pour une même usure et un même échantillon,
- la réactivité en fonction du rang du charbon d'origine à usure donnée et à même température.

Sur les figures VII, VIII et IX, nous avons tracé respectivement pour chaque échantillon aux trois températures considérées les courbes $R = f(U)$, ce qui nous renseigne à la fois sur l'influence du degré d'avancement de l'activation, sur la vitesse de gazéification à une température donnée et sur l'action de la variation de la température sur la réactivité pour un échantillon donné.

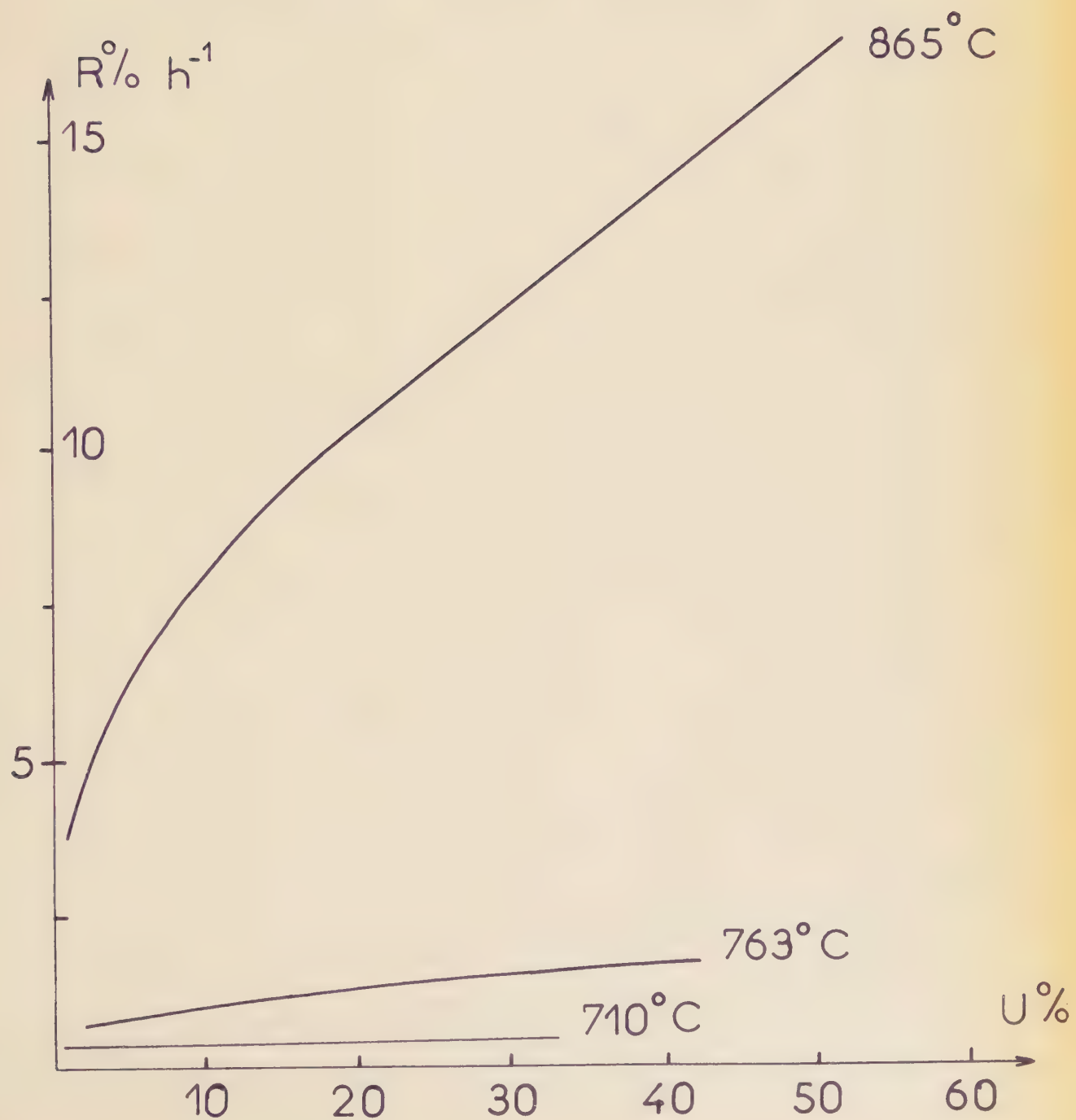
Si l'on examine l'allure générale de ces courbes, on remarque qu'elle ne passe pas par un maximum tout au moins dans l'intervalle d'usure 0 % - 45 %, des usures totales effectuées à 865 °C sur les différents échantillons ont montré qu'aucun maximum n'apparaît jusqu'à des taux d'usure supérieure à 80-85 %. Par la suite, l'effet perturbateur des cendres est trop grand pour en tirer des conclusions.

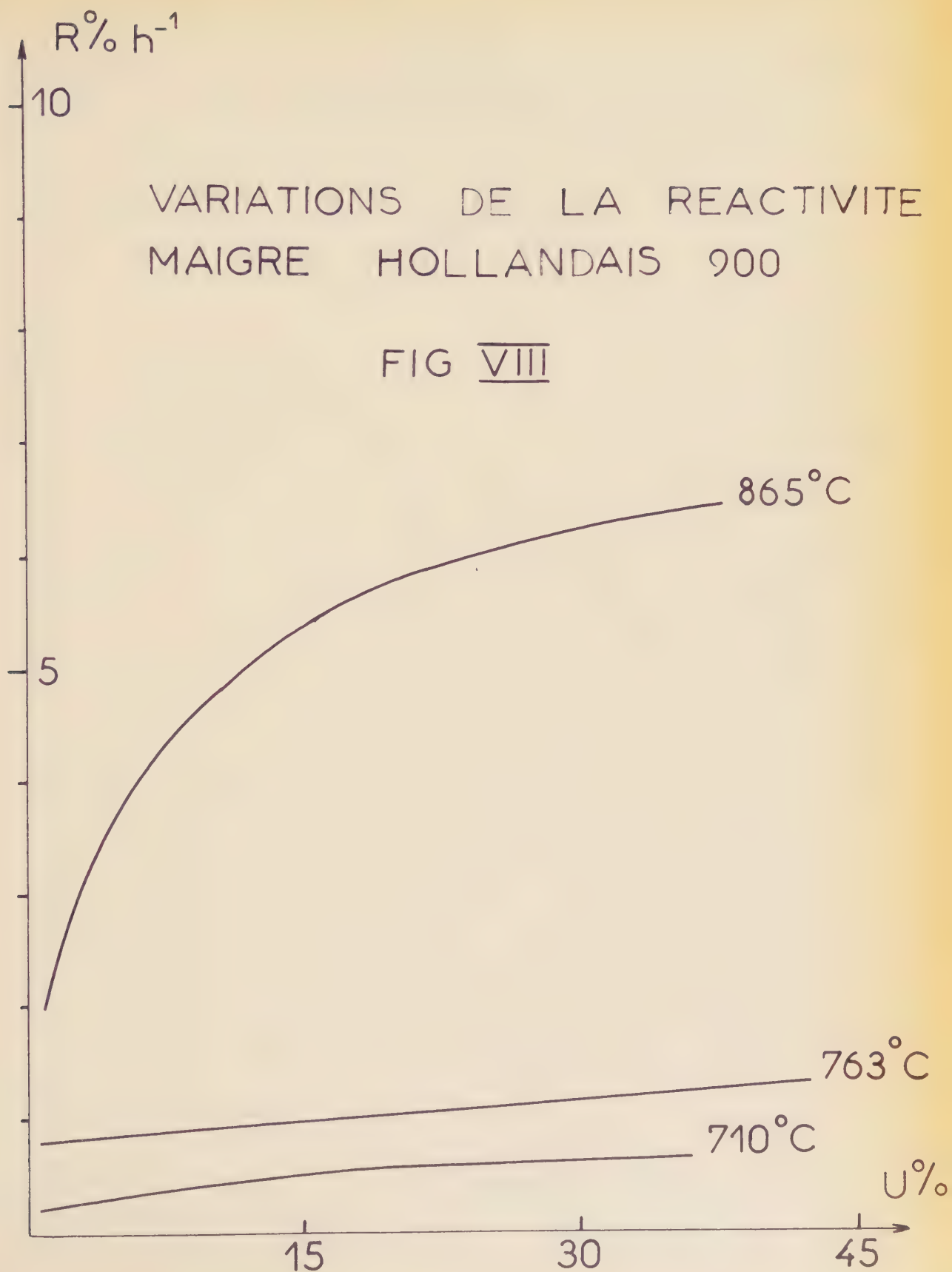
L'examen des valeurs de la réactivité du coke de Faulquemont (tableaux III, IV, V) du Maigre Hollandais (tableaux VI, VII, VIII) et du Vicoigne (tableaux IX, X) permet de remarquer que ces deux derniers se comportent sensiblement de la même manière. Dans le tableau ci-dessous, nous avons calculé l'augmentation moyenne de la réactivité pour les différents échantillons et les différentes températures.

	T°	U %	$\frac{R \times 100}{U}$
F	865 °C	de 6 % à 45 %	21,0 %
	763 °C	de 4 % à 43 %	2,3 %
	710 °C	de 5 % à 44 %	0,5 %
MH	865 °C	de 5 % à 38 %	7,5 %
	763 °C	de 5 % à 24 %	1,0 %
	710 °C	de 4 % à 36 %	0,9 %
V	865 °C	de 6 % à 36 %	7,6 %
	763 °C	de 4 % à 25 %	1,9 %

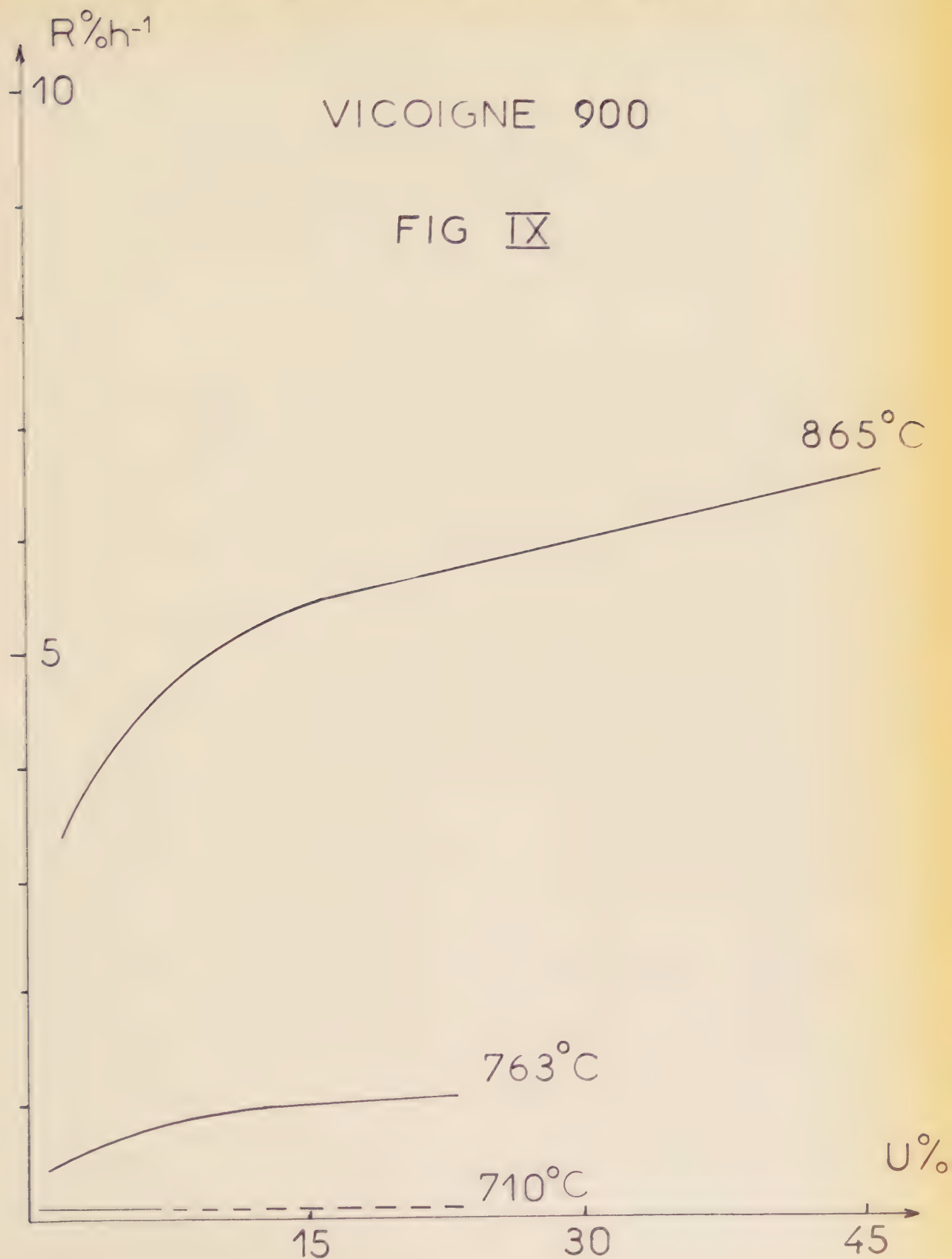
VARIATIONS DE LA REACTIVITE
FAULQUEMONT 900

FIG VII





VARIATION DE LA REACTIVITE



T A B L E A U I I I

=====

ACTIVATION DU COKE DE FAULQUEMONT 900

A 865 °C DANS UN MELANGE

A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

=====

U 3	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² q ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
6	1h 07 mn	6,9	190	0,36
10	1h 48 mn	8,3	302	0,27
15	-	9,4	360	0,26
21	-	10,6	480	0,22
30	4h	12,5	555	0,22
36	-	13,5	630	0,21
45	-	15,2	745	0,20
54	7h 09 mn	17,0	863	0,19

T A B L E A U I V

=====

ACTIVATION DU COKE DE FAULQUEMONT 900

A 763 °C DANS UN MELANGE

A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

=====

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
4	6h 07 mn	0,8	175	4,6 10 ⁻²
9	10h 19 mn	1,0	350	2,8 10 ⁻²
15	-	1,2	470	2,5 10 ⁻²
22	21h 10 mn	1,4	570	2,4 10 ⁻²
30	-	1,5	670	2,2 10 ⁻²
36	-	1,6	740	2,1 10 ⁻²
43	44h 06 mn	1,7	850	2,0 10 ⁻²

TABLEAU 2

ACTIVATION DU COKE DE FAULQUEMONT 900

A 710 °C DANS UN MELANGE

A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

J	Durée de l'essai	R g h ⁻¹	S mg g ⁻¹	R/S mg g ⁻¹ h ⁻¹
5	23h 04 mn	0,40	298	1,3 · 10 ⁻²
10	54h 07 mn	0,40	350	1,1 · 10 ⁻²
15	-	0,40	470	0,8 · 10 ⁻²
21	-	0,45	560	0,8 · 10 ⁻²
30	-	0,50	670	0,7 · 10 ⁻²
34	93h	0,50	720	0,7 · 10 ⁻²
44	-	0,60	855	0,6 · 10 ⁻²

T A B L E A U V I

ACTIVATION D'UN MAIGRE HOLLANDAIS 900
 A 865 °C DANS UN MELANGE
 A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
5	1h 2 mn	4,0	160	0,25
13	2h 45 mn	5,2	215	0,24
24	4h 30 mn	6,0	275	0,22
38	8h 48 mn	6,5	400	0,16

TABLEAU VII

=====

ACTIVATION D'UN MAIGRE HOLLANDAIS 900

A 763 °C DANS UN MÉLANGE

A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

=====

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
5	5h 40 mn	0,8	160	5 · 10 ⁻²
8	9h 30 mn	0,9	225	4 · 10 ⁻²
24	27h 55 mn	1,1	190	2,2 · 10 ⁻²
44	50h 38 mn	1,2	690	1,7 · 10 ⁻²

TABLEAU VIII

ACTIVATION DU MAIGRE HOLLANDAIS 900
A 710 °C DANS UN MELANGE
A 24 % DE H₂O_V ET 76 % D'N₂

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
4	15h 48 mn	0,3	120	2,5 10 ⁻²
10	30h	0,4	240	1,6 10 ⁻²
16	47h 23 mn	0,5	400	1,25 10 ⁻²
36	107h 18 mn	0,6	610	0,9 10 ⁻²

TABLEAU IX

=====

ACTIVATION DU VICOIGNE 900
A 865 °C DANS UN
MELANGE A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

=====

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
6	2h 2 mn	4,5	150	0,30
22	5h 30 mn	5,7	250	0,23
36	-	6,9	-	-
49	11h 10 mn	7,8	525	0,15

T A B L E A U X

=====

ACTIVATION DU VICOIGNE 900
A 763 °C DANS UN
MELANGE A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

=====

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
4	4h 30 mn	0,7	80	8,7 10 ⁻²
10	14h	0,9	190	4,7 10 ⁻²
25	28h 40 mn	1,1	375	2,9 10 ⁻²

ACTIVATION DU VICOIGNE 900
A 710 °C DANS UN
MELANGE A 24 % D'H₂O_V ET 76 % D'N₂

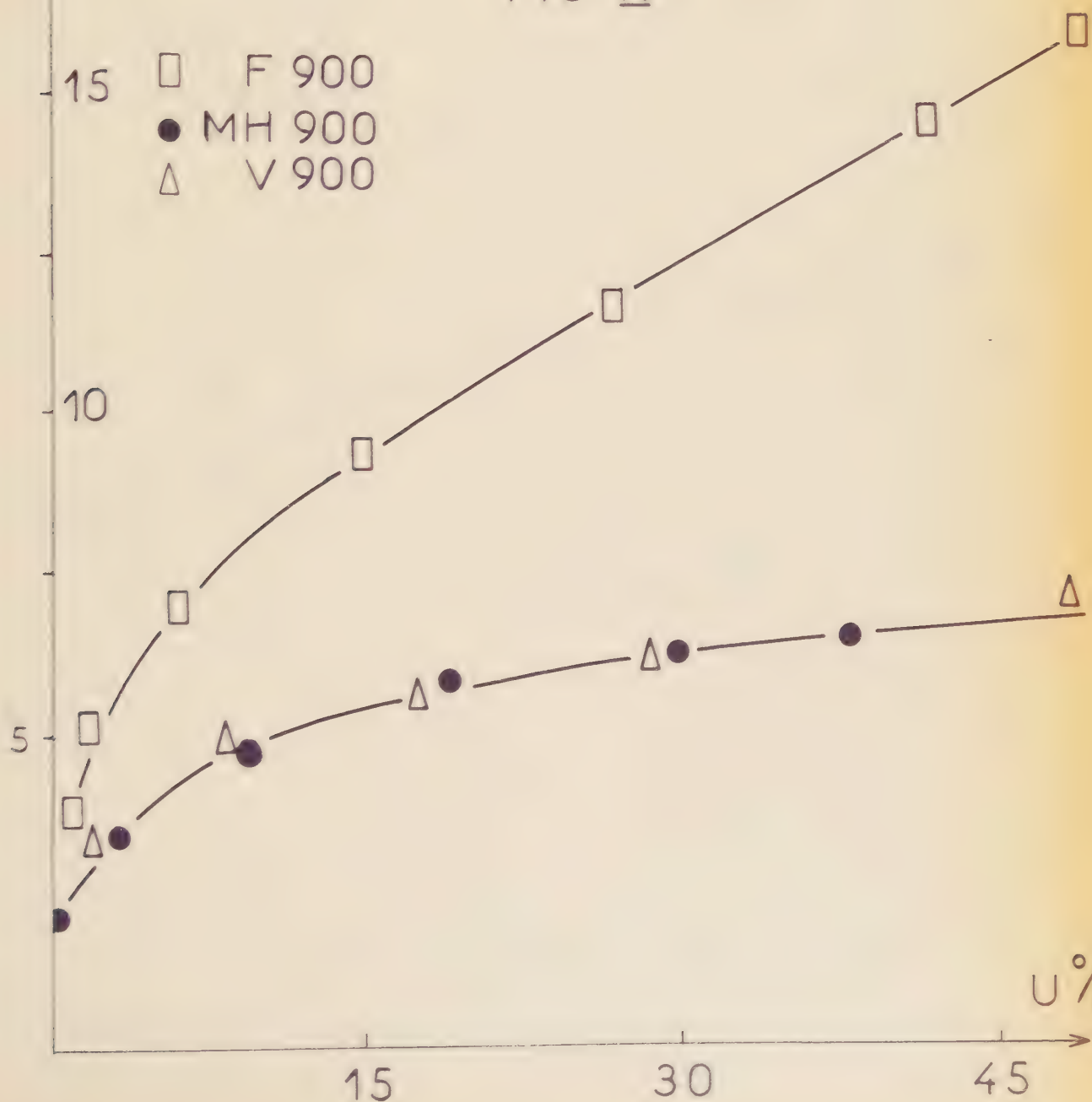
=====

U %	Durée de l'essai	R % h ⁻¹	S m ² g ⁻¹	R/S mg h ⁻¹ m ⁻²
4	10h	0,18	100	1,8 10 ⁻²

$R\%h^{-1}$

VARIATIONS DE LA REACTIVITE
DES ECHANTILLONS A 865°C

FIG 8



$R\%h^{-1}$

VARIATIONS DE LA REACTIVITE
DES ECHANTILLONS A $763^{\circ}C$

□ F 900

● MH 900

△ V 900

1,5

1

0,5

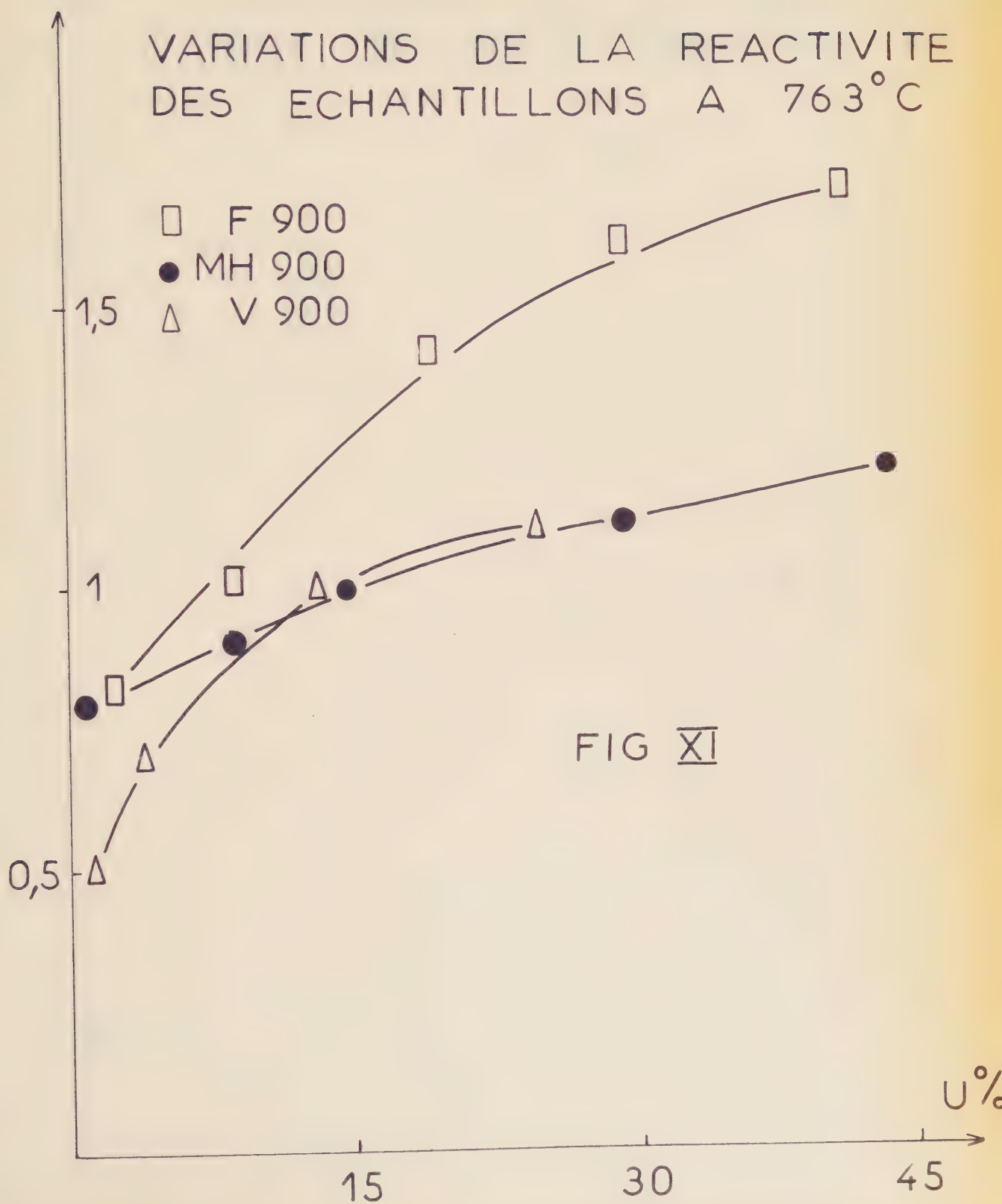
FIG XI

$U\%$

15

30

45



$R\%h^{-1}$

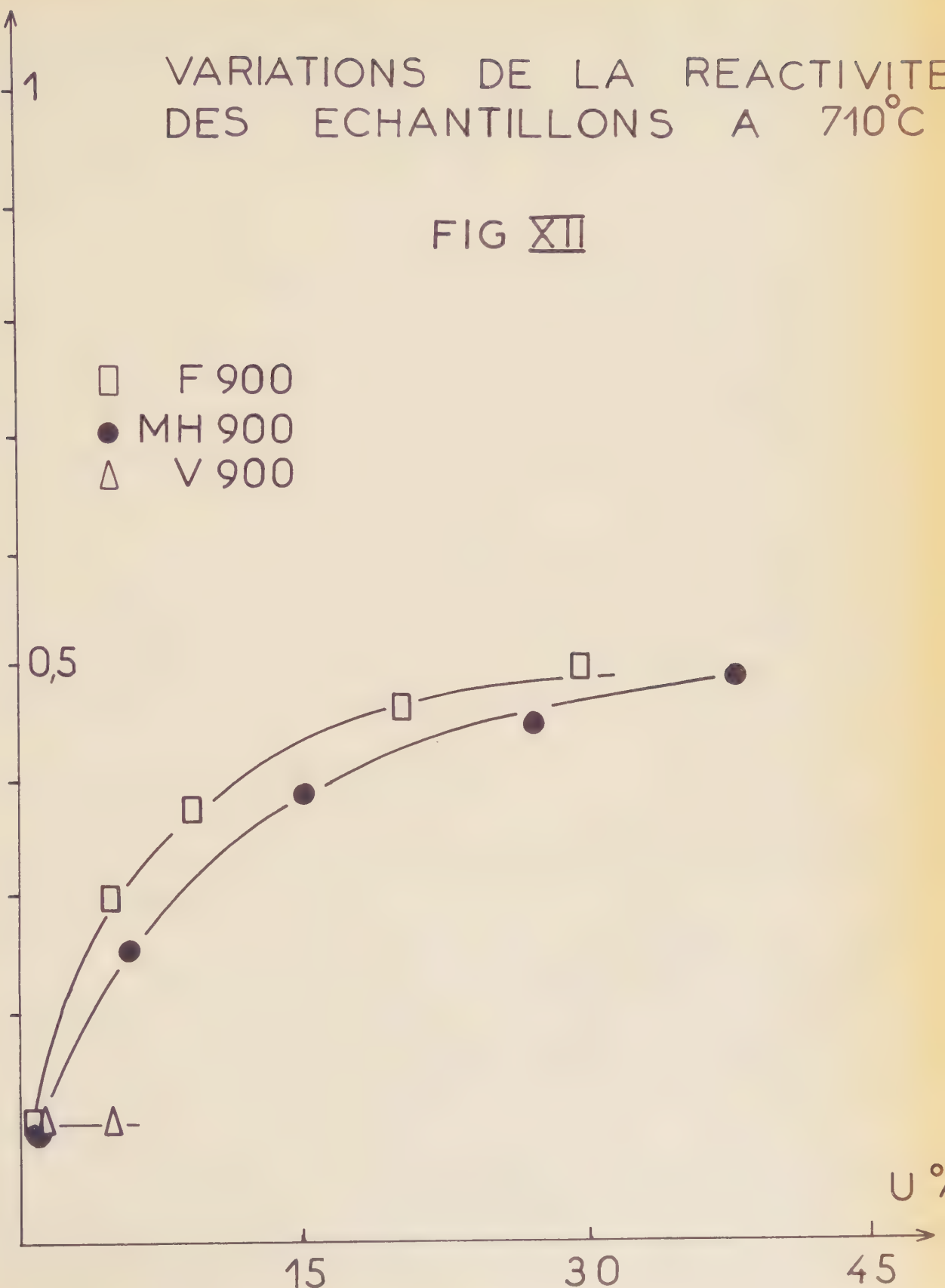
VARIATIONS DE LA REACTIVITE
DES ECHANTILLONS A $710^{\circ}C$

FIG XII

□ F 900
● MH 900
△ V 900

0,5

U %



Ce tableau permet de voir d'une part que le coke de Faulquemont à 865 °C présente une forte croissance de la réactivité comparée à celle obtenue à 763 et 710 °C. D'autre part, toujours à 865 °C, ce même échantillon se distingue des deux autres, le Maigre Hollandais et le Vicoigne ayant des taux de croissance se rapprochant notablement de ceux obtenus à 763 et 710 °C.

Sur les figures X, XI, XII, nous avons porté la réactivité des différents coques en fonction de l'usure pour une même température. On remarque qu'aux trois températures étudiées le coke de Faulquemont est plus réactif que les deux autres échantillons dont les comportements sont analogues. Cependant, à 710 °C, la réactivité du coke de Faulquemont et celle du Maigre Hollandais sont voisines, à 763 °C la différence est plus faible qu'à 865 °C.

Il est à remarquer que l'augmentation de la réactivité est le résultat à la fois de la possibilité qu'a l'agent activant de subir un choc efficace et d'autre part du développement de la surface réactive. Il est donc nécessaire pour comparer les réactivités des différents échantillons de connaître la surface développée au cours de la gazéification

B - AIRES B.E.T. DES ECHANTILLONS ACTIVES

On peut déterminer par la méthode B.E.T. exposée précédemment la surface spécifique S en m^2/g .

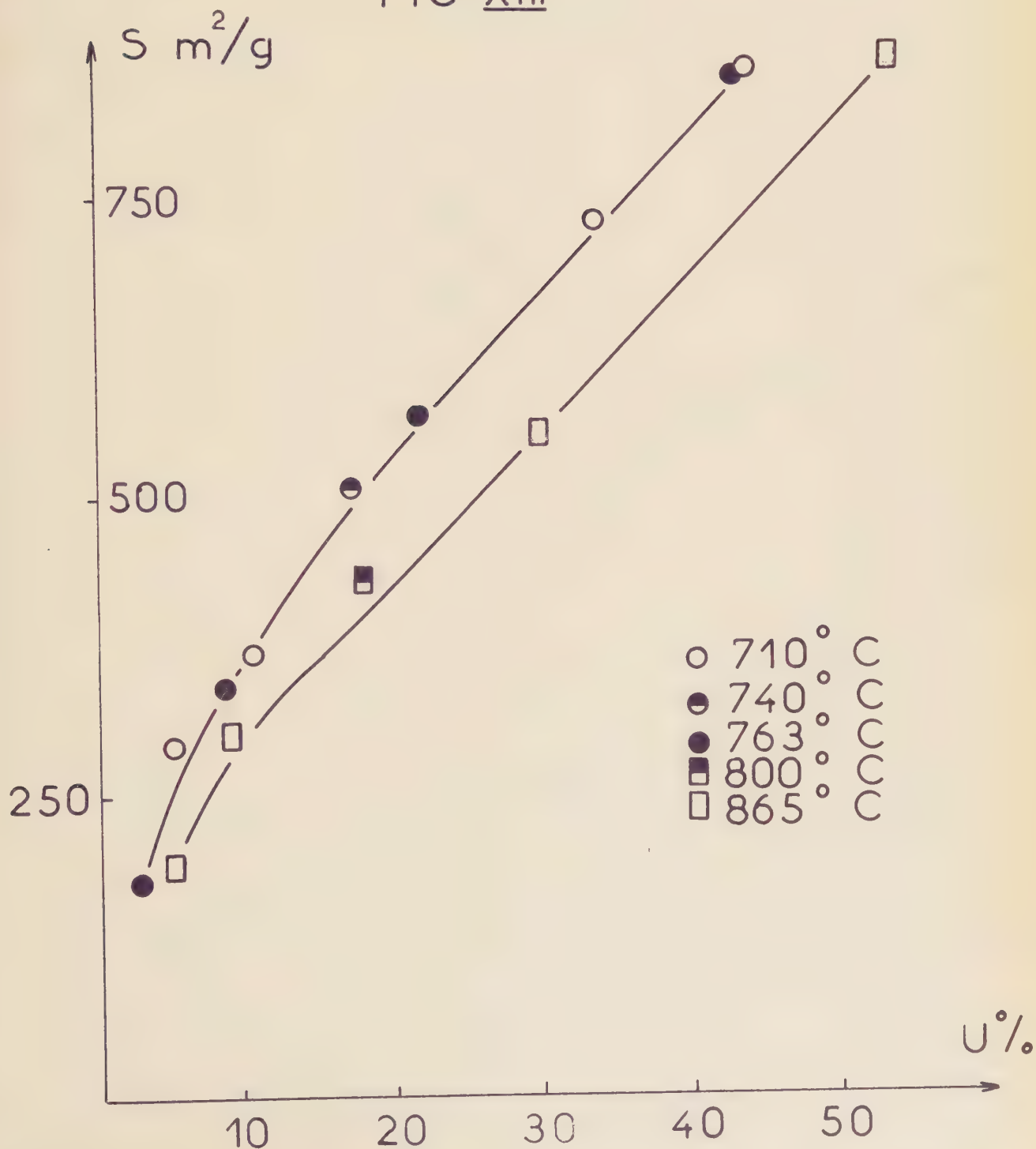
Les surfaces développées par activation aux trois températures étudiées sont portées sur les figures XIII, XIV et XV en fonction de l'usure. D'autre part en comparant cette surface avec la réactivité, on peut tracer R/S en fonction de l'avancement de la gazéification (figures XVI, XVII, XVIII).

Examinons tout d'abord les courbes $S = f(U)$. On remarque d'une part, que quelle que soit la température d'activation et la nature de l'échantillon, la surface développée croît de façon continue.

.../...

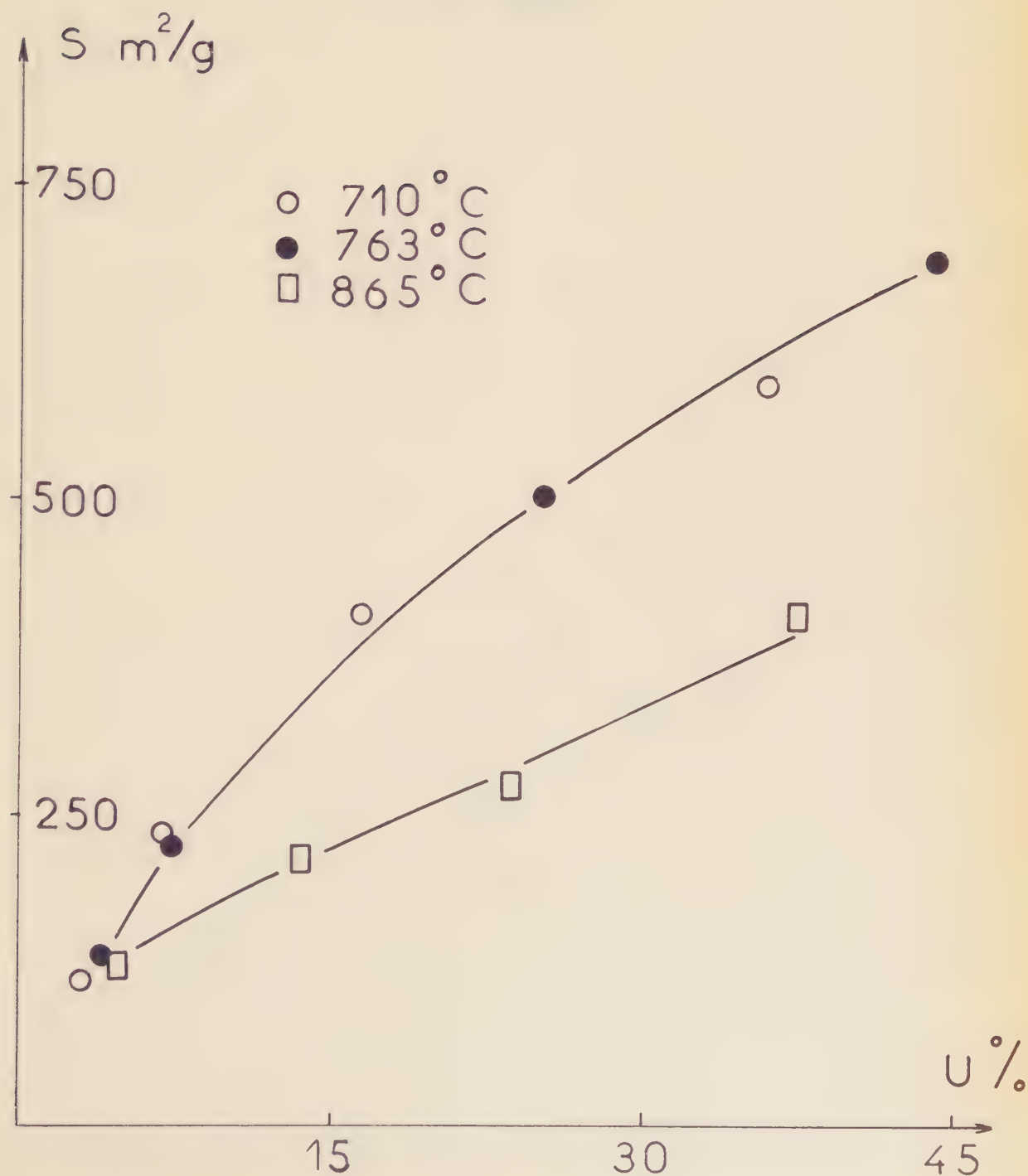
VARIATIONS DES AIRES BET FAULQUEMONT 900

FIG XIII



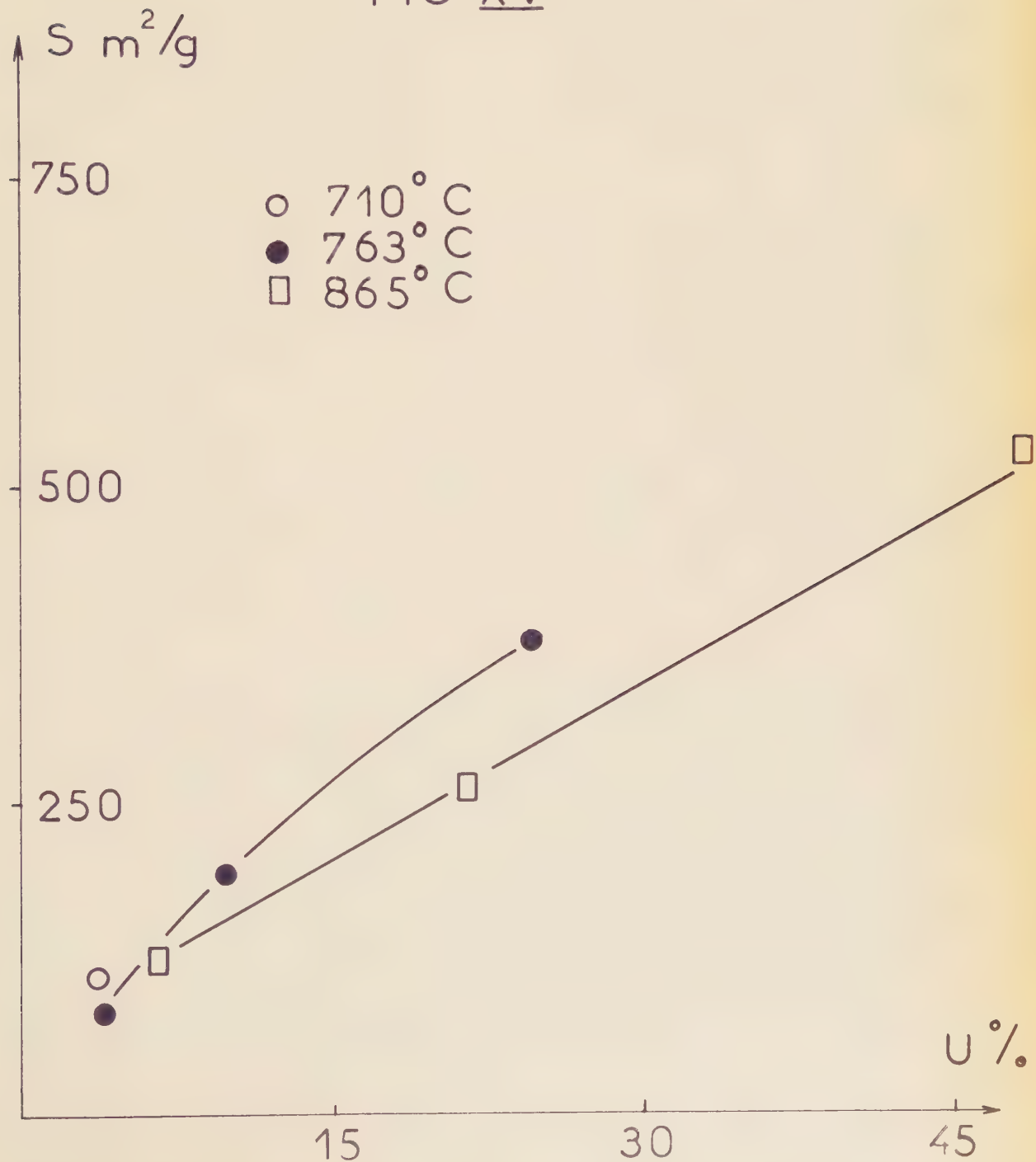
VARIATIONS DES AIRES BET
MAIGRE HOLLANDAIS 900

FIG XIV



VARIATIONS DES AIRES BET
VICOIGNE 900

FIG XV



D'autre part, on observe qu'à 865 °C, les surfaces développées sont beaucoup plus faibles qu'à 710 et 763 °C.

On constate également que quelle que soit la nature de l'échantillon, les surfaces développées à 710 et 763 °C sont identiques.

D'après ces résultats, on peut donc dire que dans tous les cas, l'action de la vapeur d'eau développe une surface importante ; premièrement, cette surface est d'autant plus grande que la température est plus basse et deuxièmement, en dessous d'une certaine température la surface B.E.T. développée ne dépend plus que de l'usure.

Le premier fait observé provient de ce qu'à 865 °C l'attaque est plus rapide. Les molécules réagissent sans pouvoir pénétrer à l'intérieur du grain, c'est ainsi que l'attaque se fait tout d'abord sur les pourtours et l'augmentation de surface est due essentiellement à l'accessibilité de la porosité initiale par destruction de l'embouchure des pores.

Au contraire, à 710, 763 °C la faible vitesse de réaction permet aux molécules réactives de diffuser à l'intérieur de la porosité ; il existe donc dans chaque pore un gradient de concentration en vapeur d'eau et l'attaque se fait alors à l'intérieur du grain provoquant un développement de la porosité interne.

La seconde constatation nous a conduit à examiner pour un échantillon donné et pour une usure donnée les valeurs de la surface aux différentes températures d'activation étudiées. Ces valeurs étant données par les figures XIII, XIV, XV en traçant à l'usure considérée une parallèle à l'axe des ordonnées. Si nous considérons les résultats obtenus avec trois températures d'activation, pour un échantillon et une usure donnés, au-dessous d'une certaine température (763 °C), la surface B.E.T. est la même. Au-dessus de ce seuil, les surfaces développées diminuent quand la température croît. Les courbes $S = f(U)$ aux températures supérieures à 763 °C devraient donc se trouver en-dessous de la courbe obtenue pour cette température.

.../...

Ce phénomène est mis en évidence par l'étude de la surface développée à 865 °C. Cependant, nous avons voulu vérifier ces résultats en procédant sur le Faulquemont à une activation à 800 °C et une autre à 740 °C. Nous avons conduit ces activations jusqu'à 19 % d'usure, taux d'avancement après lequel la surface se développe linéairement. Les surfaces obtenues sont les suivantes :

	Température	Surface
	710 °C	500 m ² /g
	740 °C	500 m ² /g
F 900	763 °C	500 m ² /g
	800 °C	420 m ² /g
	865 °C	400 m ² /g

Les valeurs ainsi obtenues confirment donc les constatations précédentes.

Pour des taux de gazéification inférieurs à 5 % les surfaces développées sur un échantillon donné sont les mêmes quelle que soit la température d'activation. Dans ce domaine, on observe un pseudo maximum de la réactivité. Ce phénomène a été signalé dans des travaux portant sur la gazéification par divers oxydants de différents charbons (au laboratoire H. GUERIN, M. BASTICK, M. MOUTACH, J. WEBER). La variation particulière de la réactivité et le fait que la surface développée dépend peu de la température d'activation, sont vraisemblablement liés. Nous savons en effet que la texture poreuse est composée de pores dont l'accès est limité par des étranglements qui sont attaqués dès le début de la gazéification provoquant à la fois une augmentation de la réactivité et l'accessibilité par l'azote de la porosité initiale.

.../...

Examinons maintenant les courbes des réactivités par unité de surface en fonction de l'usure pour chaque échantillon. Ces courbes permettent de savoir si la gazéification se fait en régime cinétique ou en régime diffusionnel. En effet, la réactivité par unité de surface est constante au cours de l'activation quand le régime chimique est atteint puisque dans ce cas c'est la vitesse de la réaction $C-H_2O$ qui s'impose.

La vitesse de gazéification par unité de surface est d'autant plus faible que la température d'activation est plus basse. On remarque aussi que cette vitesse décroît au cours de l'avancement de la réaction (voir tableaux III à X). Cependant, les variations de cette fonction à la température d'activation de 865 °C sont plus grandes qu'à 710 et 763°C.

A 865 °C, la réactivité par m^2 est sensiblement la même pour les trois échantillons et diminue régulièrement de 0,36 $mg\ h^{-1}\ m^{-2}$ à 0,2 $mg\ h^{-1}\ m^{-2}$ entre 10 et 55 % d'usure. Le fait que la réactivité par m^2 soit la même pour les trois échantillons à 865 °C, peut indiquer que la pénétration de la vapeur d'eau compte tenu de la réaction à 865 °C, est statistiquement comparable à la pénétration de l'azote à -195 °C.

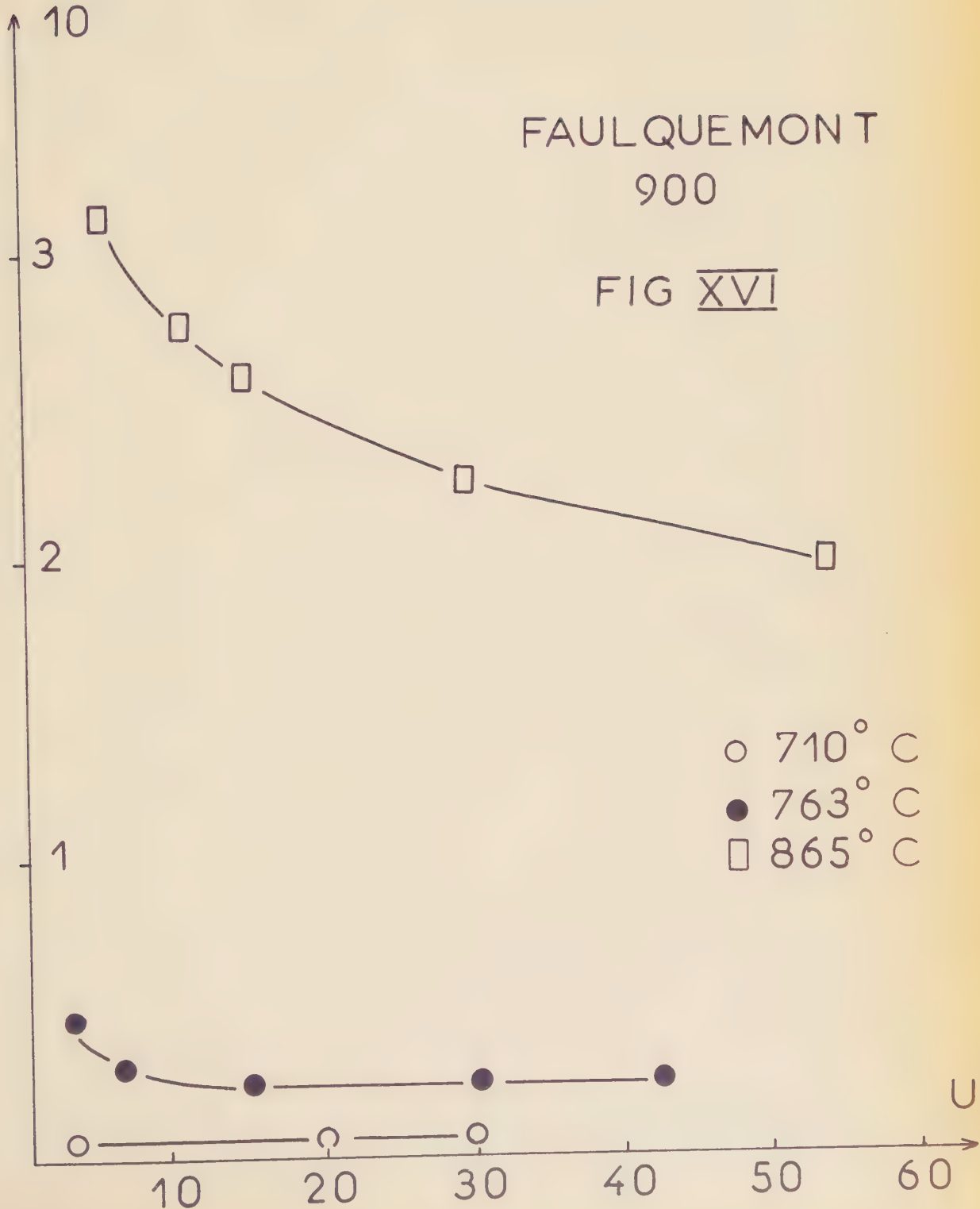
A 763 et 710 °C, la réactivité par m^2 diminue jusqu'à 10 % d'usure puis reste sensiblement constante.

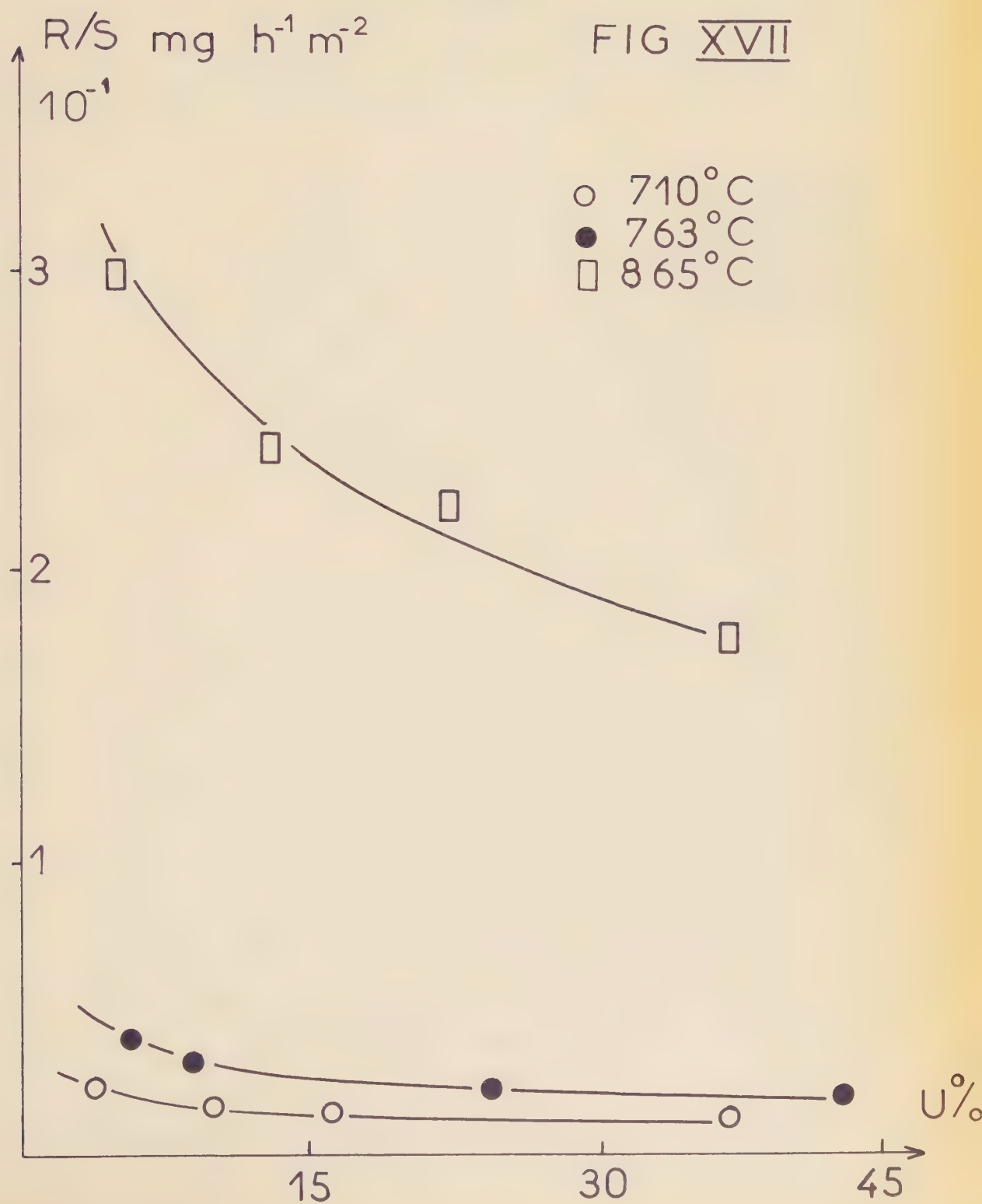
Il apparaît donc qu'à 865 °C, le régime n'est pas cinétique mais diffusionnel, la surface mesurée par la méthode B.E.T. n'est pas entièrement accessible à l'agent activant, l'attaque se fait à l'entrée des pores. En dessous de 10 % d'usure, on remarque que la décroissance de la réactivité par unité de surface est beaucoup plus importante. On explique ce phénomène en disant que l'attaque initiale se fait sur les étranglements rendant accessible à la mesure à l'azote la microporosité initiale de l'échantillon, comme en témoigne l'écart de la valeur des surfaces B.E.T. entre les échantillons vierges (environ 10 m^2/g) et les échantillons activés jusqu'à 10 % d'usure. Cette porosité participant peu à la réaction tout du moins au début de l'activation.

.../...

$R/S \text{ mg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$

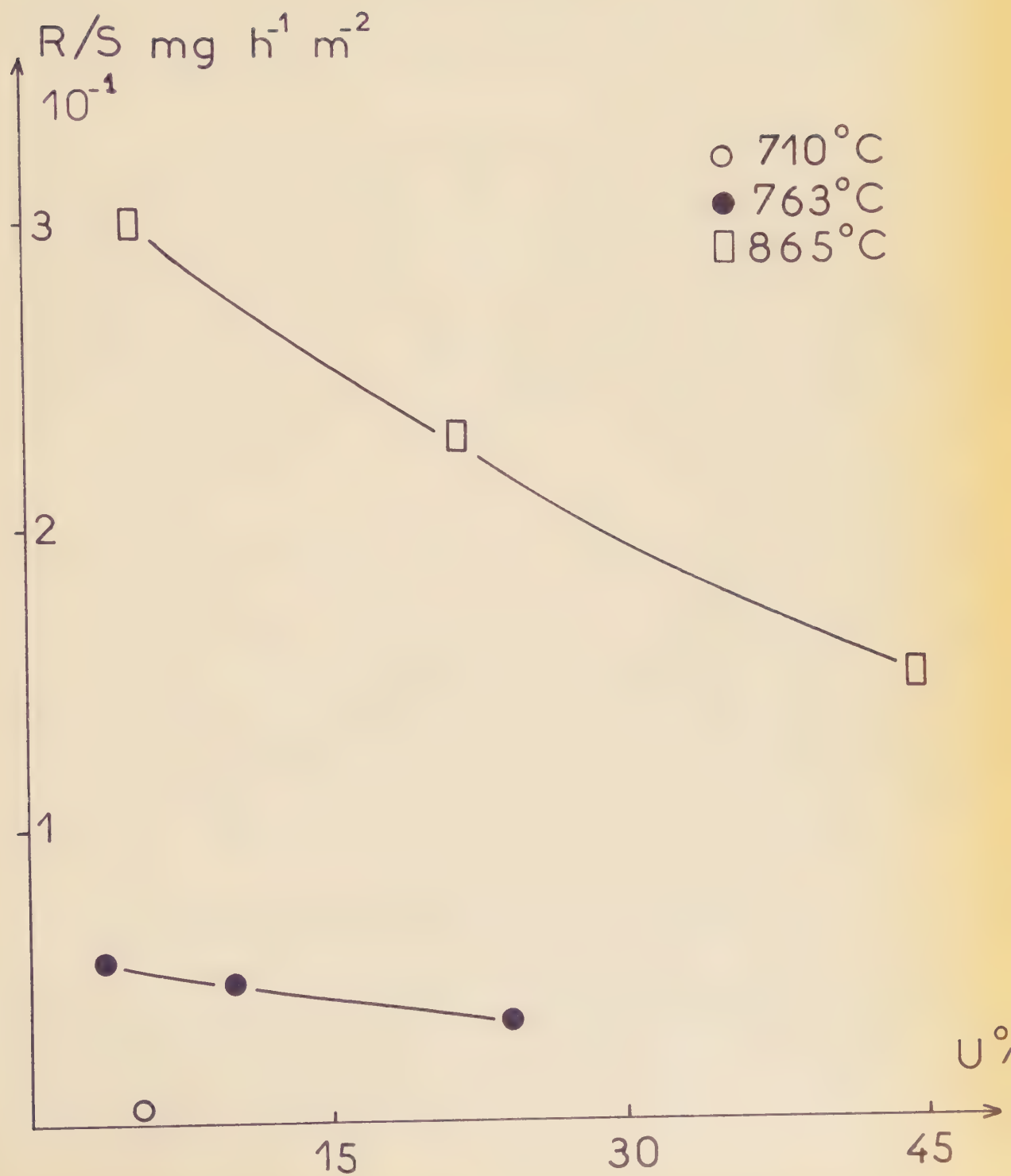
10^{-1}





VICOIGNE 900

FIG XVIII



Cette explication justifie aussi la brusque décroissance de R/S au début de l'activation aux températures 710 et 763 °C.

Par contre, nous devons examiner le phénomène de plus près au-delà de 10 % d'usure et pour des activations effectuées à basse température, la faible décroissance de la réactivité par unité de surface peut s'expliquer de la manière suivante :

La surface que l'on mesure n'est pas la surface efficace ou réagissante. Dans la méthode utilisée, on mesure la surface accessible à l'azote à -195 °C dans un échantillon préalablement dégazé. Au cours de la gazéification, si le gaz réactif peut pénétrer à l'intérieur du grain, cette pénétration se fait de proche en proche, après attaque des étranglements internes. A un instant donné, la surface accessible à l'azote n'est pas la surface baignée par le gaz activant. Une autre remarque peut être faite après oxydation, le nombre de sites réactifs diminue et les gaz de réactions (H_2 , CO) peuvent en masquer certains ; il y a inhibition.

Nous pouvons donc dire que le régime chimique pur ne peut être atteint puisque d'une part une faible partie de la surface n'est pas encore atteinte par l'agent activant et d'autre part les produits de réactions provoquent une inhibition. Cependant, malgré ces réserves qui nous permettent d'expliquer les faibles décroissances obtenues pour la réactivité par unité de surface aux températures de 763 et 710 °C au-delà de 10 % d'usure, on peut dire que dans ces conditions expérimentales, la gazéification s'effectue pratiquement en régime chimique, l'activation se fait jusqu'au cœur des grains : condition recherchée pour avoir une bonne activation.

C - ETUDE DE LA GAZEIFICATION PAR ANALYSE DES GAZ FORMES

En plus de la réactivité et des surfaces développées, il est intéressant de connaître comment varie les quantités d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique libérées au cours de l'activation. A cet effet, nous avons procédé à l'analyse des gaz de réaction.

.../...

1) Montage expérimental

La mesure de CO et de CO₂ est effectuée avec un analyseur de gaz ONERA 80. Les gaz composés affaiblissent proportionnellement à leur concentration les radiations infra-rouges d'une certaine longueur d'onde caractérisant le gaz.

L'analyseur ONERA 80 utilise une source d'infra-rouge non sélectionnée au point de vue longueur d'onde. Après l'atténuation de certaines radiations par leur passage dans le mélange à analyser, on recueille sélectivement dans une chambre de mesure contenant à l'état pur le gaz à analyser, les radiations restantes pour en mesurer l'affaiblissement. La mesure de cet affaiblissement caractérise la concentration de ce gaz dans le mélange. Cette technique donne directement la concentration de CO et CO₂ dans le gaz.

Pour atteindre la quantité de CO et CO₂, il faut connaître le débit gazeux dans l'analyseur soit en le mesurant directement à la sortie soit en le calculant puisque :

$$H_2 \% = 2 CO_2 \% + CO \%$$

Il est à remarquer que l'analyseur est utilisé à la suite du montage thermogravimétrique, mais que cependant d'une part un système de récupération de la vapeur d'eau est intercalé entre les deux montages et que d'autre part le support de l'échantillon est fixe et non relié à la thermobalance.

2) Conditions expérimentales

La sensibilité des cellules de l'analyseur nous a obligé de travailler à un débit en gaz porteur de 600 cc/mn. La température d'activation et la concentration en vapeur d'eau restant identiques à celles utilisées pour l'étude thermogravimétrique.

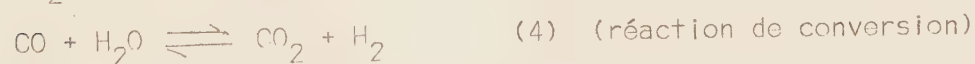
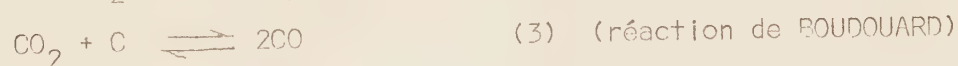
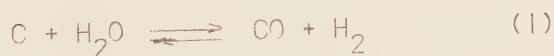
.../...

3) Résultats expérimentaux

Les quantités de CO et CO₂ libérées au cours de la gazéification à 763 °C ont été mesurées pour les trois échantillons. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

U %	F 900		MH 900		V 900	
	P _{co} 10 ⁻⁴ atm.	P _{co2} 10 ⁻⁴ atm.	P _{co} 10 ⁻⁴ atm.	P _{co2} 10 ⁻⁴ atm.	P _{co} 10 ⁻⁴ atm.	P _{co2} 10 ⁻⁴ atm.
3	9	2	10	1,5	8,5	1,5
6	11	2	11	1,5	9	1,5
12	13	2	11	1,5		
15	13	2	12	1,5		
30	13	2	12	1,5		
45	13	2	12	1,5		

Dans la gazéification par la vapeur d'eau le carbone est susceptible de donner un certain nombre d'équilibres :



Dans les conditions expérimentales utilisées la réaction de conversion intervient peu. Nous ne considérerons donc que trois réactions (1) (2) et (3).

.../...

Ces trois équilibres ne sont pas indépendants. La réaction (3) transforme soit l'anhydride carbonique formé dans la réaction (1) soit l'oxyde de carbone formé dans la réaction (2). Pour savoir dans quel sens agit la réaction de BOUDOUARD à la température considérée, nous avons comparé la valeur de la constante d'équilibre au rapport expérimental :

$$\frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

Le calcul de la constante d'équilibre a été fait pour la température de 763 °C à partir des développements des affinités.

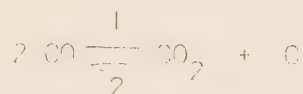
Cette constante a pour valeur :

$$K_p^{763} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 4,515$$

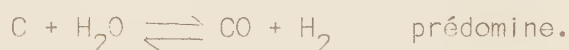
Les rapports expérimentaux $(p_{CO})^2 / (p_{CO_2})$ sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	F 900	MH 900	V 900
U	$\frac{(p_{CO})^2}{10^{-3} \text{ atm.}}$	$\frac{(p_{CO})^2}{10^{-3} \text{ atm.}}$	$\frac{(p_{CO})^2}{10^{-3} \text{ atm.}}$
%	(p_{CO_2})	(p_{CO_2})	(p_{CO_2})
3	4,0	6,6	4,8
6	6,0	8,0	5,0
12	8,4	8,0	
15	8,2	9,6	
30	8,2	9,6	
45	8,2	9,6	

La comparaison de ces rapports avec la constante théorique montre que l'on se trouve toujours très loin de l'équilibre, la réaction de BOUDOUARD a donc lieu dans le sens (2) :



La présence d'un excès d'oxyde de carbone au cours de la gazéification ~~ne permet~~ ^{ne permet} / donc ^{pas de} penser que la réaction primaire :



De plus, après 10 % d'usure, la différence entre la constante théorique et le rapport expérimental varie peu. On peut alors dire que l'activation se fait à vitesse constante. Ce qui avait été vérifié pour cette température par l'étude thermogravimétrique.

ooo

ooo

ooo

CHAPITRE III

=====

ANALYSE DES RESULTATS

=====

Il ressort des résultats précédents que la gazéification par la vapeur d'eau doit s'effectuer en régime chimique pour obtenir un maximum de surface. Nous avons constaté que ce régime se traduit par une vitesse constante lorsque cette vitesse est rapportée à l'unité de surface. Les différents facteurs que nous avons étudiés nous ont permis de situer ce régime chimique dans la gazéification par la vapeur d'eau.

Pour que ce régime chimique soit atteint, il faut d'une part que le taux de transformation ne provoque pas de gradient de concentration en vapeur d'eau entre les grains ; et d'autre part être à plus basse température possible. On note cependant que plus le charbon d'origine est de haut rang plus le régime chimique est atteint facilement puisque la réaction est plus lente du fait d'une meilleure cohésion et de l'absence de groupes superficiels plus réactifs.

On constate aussi que le régime cinétique dans lequel la gazéification a lieu a une influence essentielle sur la surface. En effet, lorsque ce régime est atteint, quelque soit la température d'activation, la surface B.E.T. mesurée à l'azote à -196°C est identique et maximum. Des mesures de surface effectuées par la même méthode avec de l'anhydride carbonique à -80°C sur les mêmes échantillons conduisent à une conclusion identique.

.../...

Au début de la gazéification, les phénomènes tendent à montrer qu'il se produit une ouverture de la porosité fermée ceci se traduisant par une augmentation des réactivités spécifiques et un brusque développement des surfaces accessibles à l'azote à -196°C . Ce début de la gazéification mériterait d'être repris d'une façon systématique par une méthode plus sensible que celle que nous avons utilisée.

L'ensemble de ces résultats fait donc apparaître l'existence de deux modes possibles d'activation par la vapeur d'eau des coques carbonisés à cette température.

Tout d'abord, nous allons décrire le mécanisme de l'activation à des températures que nous appellerons hautes (865°C). Il faut examiner le phénomène en deux stades : la diffusion intergranulaire c'est-à-dire au stade de l'échantillon et la diffusion dans les pores c'est-à-dire au stade du grain.

Contrairement à la diffusion dans les pores, la diffusion intergranulaire est indépendante de la texture du combustible. Pour l'éliminer, nous avons utilisé un panier favorisant les échanges. Le choix d'une granulométrie moyenne et l'absence de tassement de l'échantillon permettent d'obtenir une concentration en vapeur d'eau au voisinage de chaque grain sensiblement égale à celle qui baigne l'ensemble de l'échantillon. L'obtention de résultats reproductibles permet de dire que la diffusion intergranulaire intervient toujours de la même manière.

Au stade du grain, on peut distinguer deux périodes dans l'activation, l'oxydant, ici la vapeur d'eau attaque les carbones peu liés se trouvant sur le pourtour du grain. Ceci se traduit par des valeurs en excès de la réactivité que nous n'avons pas porté sur les graphes. On remarque que pendant cette période, la surface B.E.T. se développe rapidement. Nous pouvons donc expliquer ce phénomène par l'ouverture des pores et un "nettoyage" de la surface de contour ; cette attaque étant plus violente que la gazéification elle-même puisqu'elle se fait sur des sites très réactifs.

Après 5 % d'usure, l'activation se poursuit. A ces hautes températures, la probabilité pour qu'une molécule d'eau puisse cheminer dans un pore sans subir un choc efficace est très faible, l'attaque se fait sur l'embouchure des pores, la molécule d'eau ne peut pas pénétrer très en avant à l'intérieur du grain. La réactivité est donc régie par l'attaque extérieure. L'épaisseur qui participe à l'oxydation augmente au cours de l'activation, on remarque d'ailleurs que pour des usures supérieures à 15 %, le volume global de l'échantillon diminue.

Ce mécanisme se traduit par une forte augmentation de la vitesse de gazéification ; cette vitesse étant plutôt celle d'une combustion du grain plutôt que celle d'une activation de l'échantillon. Cependant, si la surface B.E.T. croît, cette surface reste faible par rapport aux surfaces développées aux basses températures. La faible augmentation de la surface s'explique par le fait que l'agent activant n'a pas le temps de diffuser dans le grain sans subir un choc efficace et que par conséquent l'attaque continue à se faire dans la porosité de contour provoquant la destruction de cloisons entre les pores. La surface B.E.T. obtenue est essentiellement localisée sur le pourtour du grain, ceci se traduisant par de faibles temps d'équilibre lors des mesures des aires B.E.T. à l'azote à -196 °C. On conçoit alors que la vitesse de gazéification est liée au gradient de concentration le long d'un pore ; nous sommes en régime diffusionnel, l'intérieur du grain n'est pas activé.

Aux températures que nous appellerons basses, c'est-à-dire 710-763 °C, le mécanisme de l'activation est tout autre.

Si jusqu'à 5 % d'usure, les phénomènes que nous avons constatés sont identiques à ceux obtenus à 865 °C et ceci s'explique puisque l'attaque se fait sur des sites particulièrement réactifs, au-delà de ce degré d'avancement, la gazéification se fait à l'intérieur du grain. A ces basses températures, la vitesse de la réaction est faible. La molécule d'eau peut pénétrer à l'intérieur d'un pore sans subir un choc efficace. La concentration en vapeur d'eau dans l'ensemble de la porosité

.../...

du grain est identique à celle baignant l'échantillon. Ceci se traduit d'une part, par une faible variation de la vitesse de gazéification au cours de l'usure et d'autre part par une augmentation importante de la surface. Cette surface est due à l'ouverture de la porosité interne. On remarque d'ailleurs que le temps pour atteindre l'équilibre lors des mesures B.E.T. à l'azote à -196°C , est plus long que pour les mesures faites sur les échantillons activés à hautes températures puisque la gazéification développe des pores fins et profonds plus difficiles à atteindre.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'examen de la réactivité par unité de surface en fonction de l'usure nous permet de conclure qu'à ces températures, on se trouve pratiquement en régime chimique.

Il en résulte donc que pour effectuer par la vapeur d'eau une gazéification interne d'un échantillon, il faut se placer à température telle que le régime soit régi par la cinétique de la réaction $\text{C} - \text{H}_2\text{O}$. Si la température de changement de régime peut être déterminée à partir des énergies d'activation aux différentes températures. Ces énergies d'activation n'ont de sens que si elles sont calculées pour des échantillons ayant la même texture. Or, à une usure et pour un échantillon donnés, la texture est différente suivant la température d'activation. Nous ne pouvons donc que situer cette température de changement de régime. Il intervient suivant les échantillons entre 790 et 770°C .

ooo

ooo

ooo

CONCLUSION

=====

La gazéification par la vapeur d'eau de charbons de différents rangs, carbonisés à 900 °C et gazéifiés à différentes températures nous a permis de montrer la possibilité de développer sur des coques carbonisés à une température relativement basse, une structure poreuse de grande surface.

Si l'oxygène reste un activant de choix pour la gazéification à basse température, la vapeur d'eau présente l'avantage d'être l'oxydant industriel le plus utilisé. Toutefois, l'étude de la réactivité a montré qu'à trop basse température, c'est-à-dire vers 700 °C, la vitesse spécifique de gazéification est très faible.

Nous avons pu vérifier que pour les températures et les échantillons que nous avons utilisés, la gazéification par la vapeur d'eau peut s'effectuer suivant deux régimes, l'un diffusionnel et l'autre chimique, le changement de régime ayant lieu vers 780 °C.

On vérifie aussi que la réactivité diminue lorsque le rang du charbon d'origine croît.

Nous avons montré que la gazéification par la vapeur d'eau développe sur différents échantillons des surfaces B.E.T. importantes pouvant atteindre 800 m²/g. Pour une usure donnée, ces surfaces B.E.T. développées sont d'autant plus grandes que la température est plus basse mais que cependant en dessous d'une certaine température, les surfaces accessibles à l'azote à -196 °C sont identiques et par conséquent il est inutile de diminuer la température en dessous de cette valeur si l'on désire simplement développer la surface B.E.T. maximum.

.../...

L'utilisation de la vapeur d'eau comme activant n'exclut donc pas la possibilité d'utiliser des cokes carbonisés à température moyenne et d'obtenir sur ces cokes d'une part des activations relativement rapides et d'autre part une porosité développée importante.

ooo

ooo

ooo

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) M. LETORT, P. CHICHE, S. PREGERMAIN
J. Chimie-Physique 60, (1963).
- (2) J. WEBER
Thèse NANCY (1965).
- (3) P.L. WALKER, M. KAWAHATA
CARBON Vième Conf. 2, p. 251.
- (4) R.L. BOND, D.H.T. SPENCER
Proc. Conf. Carbon BUFFALO 357, 3th. (1958).
- (5) M. BASTICK, H. GUERIN
Bull. Soc. Chim. 916 (1957).
- (6) M. BASTICK, H. GUERIN
J. Chim. Phys. 97 (1961).
- (7) S. HUZAIN, ZAHEER, D.S. DATAR
Chim. et Ind. 81, 867 (1959)
- (8) M. FENAL
Thèse NANCY (1964).
- (9) M. BASTICK et J. WEBER
Colloque de BRUXELLES (septembre 1966).
- (10) P.L. WALKER, J.M. PILCHER
Ind. Eng. Chem. 47, 1742-1749 (1955).

.../...

- (11) Ch. EICHNER, M. PRETTRE
Mémoire Serv. Chim. Etat PARIS 32, 240-252 (1955).
- (12) GORING, CURRIAN, TARBOX
Ind. Eng. Chem. 44, 1051-1065 (1952).
- (13) S. MAY, MUELLER, SWEETER
Ind. Eng. Chem. (1958).
- (14) L.J. JOLLEY, A. POLL
J. Inst. Fuel 26, 33-44 (1953).
- (15) M. MOUTACH
Thèse NANCY (1957).
- (16) J.M. PERROT
D.E.A. de chimie minérale (juin 1967).
- (17) HEUCHAMPS
Bull. Soc. Chim. 29-55 (1965).
- (18) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- (19) U. WIESMANN
Colloque de LIEGE (novembre 1965).

OUVRAGE CONSULTE : "LES CARBONES"
par le Groupe Français d'Etude des Carbones.
Nous renvoyons plus spécialement aux chapitres :

- Méthodes d'étude de la texture poreuse
par M. BASTICK, P. CHICHE et J. RAPPENEAU
Tome II - p. 24 à 227.

- Cinétique des réactions du carbone avec le gaz carbonique et la vapeur d'eau par X. DUVAL, tome II, p. 256 à 270

- La réactivité des carbones prégraphitiques
par H. GUERIN - tome II - p. 386 à 412.

DEUXIEME THESE

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

METODE DE DETERMINATION DES FONCTIONS ALGEBRAIQUES

PAR M. JULIEN PAINLEVÉ

V U E T P E R M I S D ' I M P R I M E R

NANCY, le **5 Novembre** 1968

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

J. A U B R Y

